

## RINGSUBSTITUIERTE CYCLOHEPTATRIENYL-VANADIN-KOMPLEXE

J. MÜLLER UND B. MERTSCHENK

*Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)*

(Eingegangen den 30. Juni 1971)

### SUMMARY

Treatment of  $C_5H_5V(CO)_4$  or  $V(CO)_6$  with cycloheptatriene derivatives  $C_7H_7-X$  gives the  $\pi$ -bonded seven-membered ring substituted complexes  $C_5H_5VC_7H_6-X$  ( $X=CH_3, C_6H_5, CN, CH_2CO_2R, OR,$  and  $CO_2R$ ) or  $(CO)_3VC_7H_6-X$  ( $X=CH_3, C_6H_5, OR,$  and  $CO_2R$ ). The course of the reactions is predominantly determined by the type and position of the substituents in the cycloheptatrienes. The mass spectra of the new compounds have been thoroughly investigated; numerous rearrangements occur in the decomposition of the molecular ions which is much more complicated than the breakdown of the free cycloheptatrienes. Finally the ionization potentials of the complexes measured by electron impact are given and discussed.

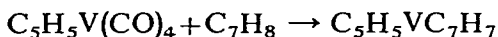
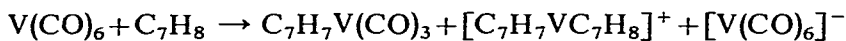
### ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von  $C_5H_5V(CO)_4$  bzw.  $V(CO)_6$  mit Cycloheptatrien-Derivaten  $C_7H_7-X$  lassen sich die am  $\pi$ -gebundenen Siebenring substituierten Komplexe  $C_5H_5VC_7H_6-X$  ( $X=CH_3, C_6H_5, CN, CH_2CO_2R, OR$  und  $CO_2R$ ) und  $(CO)_3VC_7H_6-X$  ( $X=CH_3, C_6H_5, OR$  und  $CO_2R$ ) darstellen. Der Verlauf der Reaktionen wird wesentlich durch die Art und die Stellung des Substituenten am eingesetzten Cycloheptatrien bestimmt. Die Massenspektren der neuen Verbindungen wurden eingehend untersucht; beim Zerfall der Molekül-Ionen, der wesentlich komplizierter ist als der Abbau der freien Cycloheptatriene, treten zahlreiche Umlagerungen auf. Schliesslich werden die durch Elektronenstoss gemessenen Ionisierungspotentiale der Komplexe angegeben und diskutiert.

---

### EINLEITUNG

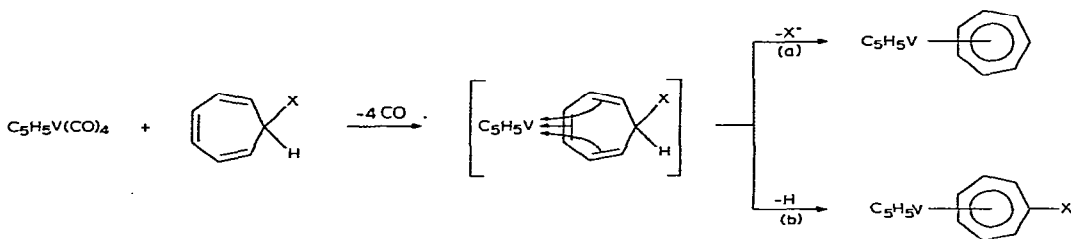
Von Vanadin sind bislang drei Komplexe bekannt, die den  $\pi$ -gebundenen aromatischen Cycloheptatrienyl-Liganden enthalten,  $\pi$ -Cycloheptatrienyltricarbonylvandadin(-I)<sup>1</sup>,  $C_7H_7V(CO)_3$ ,  $\pi$ -Cyclopentadienyl- $\pi$ -cycloheptatrienylvandadin(0)<sup>2</sup>,  $C_5H_5VC_7H_7$ , das sich auch in das entsprechende Kation überführen lässt<sup>3</sup>, sowie das  $\pi$ -Cycloheptatrienyl- $\pi$ -cycloheptatrienylvandadin(0)-Kation<sup>4</sup>,  $[C_7H_7VC_7H_8]^+$ . Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgt thermisch durch Reaktion von Carbonylverbindungen mit Cycloheptatrien:



Dabei findet jeweils Abgabe eines H-Atoms aus der 7-Stellung (Methylen-Gruppe) des cyclischen Olefins unter Aromatisierung des Liganden statt.

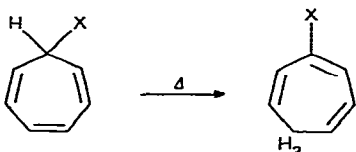
Um zu substituierten Cycloheptatrienyl-vanadin-Komplexen zu gelangen, haben wir analoge Umsetzungen mit Cycloheptatrien-Derivaten studiert, die in unterschiedlichen Positionen folgende Substituenten X enthielten:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_7\text{H}_7$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{OR}$ ,  $\text{CO}_2\text{R}$  und  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}$ . Über die präparative Zielsetzung hinaus interessierte uns ein Vergleich des massenspektroskopischen Fragmentierungsverhaltens der Komplexe  $(\text{CO})_3\text{VC}_7\text{H}_6\text{-X}$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_7\text{H}_6\text{-X}$ .

Bei der Reaktion von in 7-Stellung substituierten Cycloheptatrienen mit Vanadincarbonyl-Verbindungen ist mit der intermediären Bildung eines Olefin-komplexes, z.B.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_7\text{H}_7\text{-X}$  zu rechnen; die anschließende Aromatisierung des Cycloheptatrien-Liganden kann dann im Zuge einer Konkurrenzreaktion entweder durch Eliminierung eines H-Atoms oder durch Abspaltung der Gruppe X erfolgen:



Welcher der Vorgänge (a) oder (b) überwiegt, sollte vom Substituenten X bestimmt werden.

7-Substituierte Cycloheptatriene, die aus Tropyliumbromid und nucleophilen Agenzien erhältlich sind<sup>5-8</sup>, lassen sich thermisch isomerisieren. Die erste Stufe der durch aufeinanderfolgende 1.5-Wasserstoffverschiebungen entstehenden Umlagerungsprodukte ist das 3-Isomere<sup>9,10</sup>:



Ist nun der Substituent an eines der olefinischen C-Atome des Siebenringes gebunden, so sollte als einziges Produkt der substituierte Komplex gebildet werden, vorausgesetzt, er ist hinreichend stabil.

#### PRAPARATIVE ERGEBNISSE

##### Substituierte Cyclopentadienylcycloheptatrienylvanadin-Komplexe

Zur Darstellung der  $\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_7\text{H}_6\text{-X}$ -Verbindungen wurde  $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$

TABELLE 1

PRODUKTE DER UMSETZUNGEN VON  $C_5H_5V(CO)_4$  MIT  $C_7H_7-X$ 

X	Ausbeute (%)			
	$C_5H_5VC_7H_6-X$	$C_5H_5VC_7H_7$	$C_5H_5V(CO)_4$	$V(C_5H_5)_2$
H		23		
7-CH <sub>3</sub>	16	1	16	
7-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	18		30	
7-C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>		15	33	
7-CN	16	23		
7-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	10	6	25	
7-OCH <sub>3</sub>				32
3-OCH <sub>3</sub>	25		56	
3-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	35		53	
CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>a</sup>	41			

<sup>a</sup> Gemisch verschiedener Stellungsisomerer.

zusammen mit dem substituierten Cycloheptatrien in Di-n-butyläther 9h am Rückfluss gekocht. Die Produkte wurden sodann chromatographisch aufgetrennt. Die Produktverteilung der Umsetzungen ist in Tabelle 1 wiedergegeben, in der auch die Anteile an wiedergewonnenem Ausgangskomplex aufgeführt sind.

Die Abhängigkeit der Produktverteilung sowohl von den Substituenten X als auch von seiner Stellung im eingesetzten Cycloheptatrien ist deutlich erkennbar. Gemäss der Voraussage wird kein  $C_5H_5VC_7H_7$  gebildet, wenn der Substituent im freien Liganden nicht in 7-Position gebunden ist. Auffällig ist das gerade entgegengesetzte Verhalten in den Fällen mit X = Phenyl bzw. Cycloheptatrienyl; die ausschliessliche Bildung von  $C_5H_5VC_7H_7$  für X = 7-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> könnte durch Angriff einer zweiten  $C_5H_5V$ -Einheit am primär gebildeten  $C_5H_5VC_7H_7-C_7H_7$ -Komplex und nachfolgende homolytische Spaltung von entstandenem  $C_5H_5VC_7H_7-C_7H_7VC_5H_5$  gedeutet werden.

Einen unerwarteten Verlauf nahm die Umsetzung von  $C_5H_5V(CO)_4$  mit 7-Methoxycycloheptatrien, als deren einziges Produkt Dicyclopentadienylvanadin isoliert werden konnte. Der Mechanismus der hier erfolgten Ringverengung ist unklar. Die Analyse sowohl des freigesetzten Gases als auch der flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches erbrachte keine Hinweise auf weitere Reaktionsprodukte. Demgegenüber verliefen die Umsetzungen mit 3-Alkoxycycloheptatrienen normal.

Die paramagnetischen Verbindungen wurden durch Analysen, Massenspektren und IR-Spektren identifiziert. Die substituierten Komplexe kristallisieren in Blättchen und sind blauviolett bis violett gefärbt mit Ausnahme der Verbindungen mit X = CN und CO<sub>2</sub>R, die eine rotviolette bzw. braunviolette Farbe zeigen. Derartige Farbvertiefungen sind charakteristisch für  $\pi$ -Aromaten-Metall-Komplexe mit resonanzfähigen Substituenten in Konjugation zum Ringliganden<sup>11</sup>.

#### Substituierte Cycloheptatrienyltricarboxylvanadin-Komplexe

Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung der Ausbeuten an  $(CO)_3VC_7H_6-X$ -Komplexen, die durch zweistündiges Kochen von  $V(CO)_6$  mit Cycloheptatrienen in Hexan entstanden. Diese Ergebnisse unterscheiden sich von den zuvor beschriebenen

TABELLE 2

PRODUKTE DER UMSETZUNGEN VON  $V(CO)_6$  MIT  $C_7H_7-X$ 

X	Ausbeute (%) ( $CO)_3VC_7H_6-X$	$\nu(C-O)$ in n-Hexan ( $cm^{-1}$ )	
H	22	1990	1930
7- $CH_3$	3.8	1990	1927
7- $C_6H_5$	4.3	1992	1931
7-CN	0		
CN <sup>a</sup>	0		
7- $CH_2CO_2CH_3$	0		
3- $OCH_3$	23	1992	1931
3- $OC_2H_5$	21	1988	1927
3- $OC_3H_7$	23	1990	1927
$CO_2C_2H_5^a$	4.8	2004	1942

<sup>a</sup> Gemisch verschiedener Stellungsisomere.

dadurch, dass kein unsubstituierter Komplex (ausser für  $X = H$ ) gebildet wurde, dass die Ausbeuten bei den substituierten Verbindungen niedriger liegen, obwohl jeweils die berechnete Menge CO freigesetzt wurde, und dass für  $X = CH_2CO_2R$  und CN keine ringsubstituierten Komplexe isoliert werden konnten, selbst dann nicht, wenn etwa die Nitrilgruppe an olefinische C-Atome des eingesetzten Liganden gebunden war. Offensichtlich ist der Akzeptorcharakter von  $C_7H_7-CN$  bereits so stark ausgeprägt, dass Oxydation der  $V(CO)_3$ -Gruppe und damit Zersetzung des Komplexes eintritt, während andererseits der schwerer oxydierbare  $C_5H_5V$ -Rest einem vollständigen Elektronenübergang auf den  $C_7H_7-CN$ -Liganden widersteht (vgl. auch Ionisierungspotentiale).

Die Identifizierung der diamagnetischen Komplexe erfolgte durch Analysen, Massenspektren und IR-Spektren [die  $\nu(C-O)$ -Schwingungen in n-Hexan sind in Tabelle 2 aufgeführt].

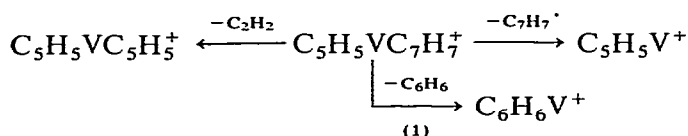
#### MASSENSPEKTREN

Die Massenspektren der Verbindungen liefern ein gutes Beispiel für die überaus vielfältigen Abbauweisen von Organometall-Komplexen; die Zahl der Zerfallsmöglichkeiten erreicht offenbar bei Organovanadin-Verbindungen ein Maximum. Diese Eigenschaft erschwert naturgemäss den Versuch, auf massenspektroskopischem Wege Konstitutionsbeweise zu führen.

Die Molekül-Ionen  $C_5H_5VC_7H_6-X^+$  und  $(CO)_3VC_7H_6-X^+$  zeigen starke Unterschiede im Fragmentierungsverhalten. Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen an Massenspektren von Übergangsmetall-Komplexen<sup>12</sup> werden diese Abweichungen weniger durch die unterschiedlichen formalen Oxydationszahlen des Zentralmetalls in diesen Ionen (+1 bzw. 0) bedingt als vielmehr durch die verschiedenartigen Ligandeneigenschaften. Die Spektren der beiden Verbindungstypen werden daher getrennt behandelt. Es werden nur solche Fragmentierungsreaktionen angeführt, die durch das Auftreten der zugehörigen "metastabilen Peaks" gesichert sind. Der Zerfall eines Ions wird jeweils nur einmal angegeben.

*C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>VC<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-X-Komplexe*

In einer früheren Arbeit hatten wir gezeigt, dass das Molekül-Ion der unsubstituierten Stammverbindung C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>VC<sub>7</sub>H<sub>7</sub> drei primären Zerfallsprozessen unterliegt<sup>13</sup>:



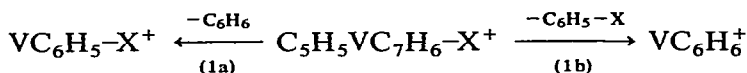
Der Prozess (1) stellt eine gegenseitige Ringverengungs-Ringerweiterungs-Reaktion der beiden  $\pi$ -gebundenen Aromaten dar; als Zwischenstufe tritt möglicherweise das Bis(benzol)vanadin-Kation auf. Untersuchungen an deuterierten Verbindungen bestätigten<sup>14</sup>, dass sowohl der Fünf- als auch der Siebenring an der Umlagerung beteiligt sind, ergaben jedoch sonst keine Hinweise auf den Mechanismus der Reaktion.

TABELLE 3

CHARAKTERISTISCHE IONEN IN DEN MASSENSPEKTREN DER C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>VC<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-X-KOMPLEXE MIT X=H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CN

Ion	Relative Intensität für X=			
	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CN
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> VC <sub>7</sub> H <sub>6</sub> -X <sup>+</sup>	100	100	100	100
VC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -X <sup>+</sup>	41	20	17	39
VC <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>		14	4.2	26
VC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	34	38	23	57
VC <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	9.5	7.8	4.0	17
VC <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	5.0	3.9	1.4	5.2
V <sup>+</sup>	49	36	36	57

Der Zerfall der Komplexe mit X=CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und CN (Tabelle 3) lehnt sich eng an das obige Schema an, der Prozess (1) spaltet hier jedoch in zwei Reaktionen auf:



Die Fragmentierung der Verbindungen mit X=OR, CO<sub>2</sub>R und CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R (Tabellen 4 und 5) nimmt dagegen einen anderen Verlauf, da der Abbau dieser funktionellen Substituenten wesentlich leichter erfolgt als die Spaltung der Metall-Ligand-Bindungen. Auffällig ist die Tatsache, dass dieser Zerfall, bei dem nebeneinander sowohl radikalische als auch neutrale Einheiten eliminiert werden können, wesentlich vielfältiger und komplizierter ist als der massenspektroskopische Abbau der den Komplexen zugrundeliegenden freien Cycloheptatriene. Das Zentralmetall übt also einen stark dirigierenden Einfluss aus.

Die wichtigsten Zerfallsprozesse der Methoxy-Verbindung sind in folgendem Schema zusammengefasst:

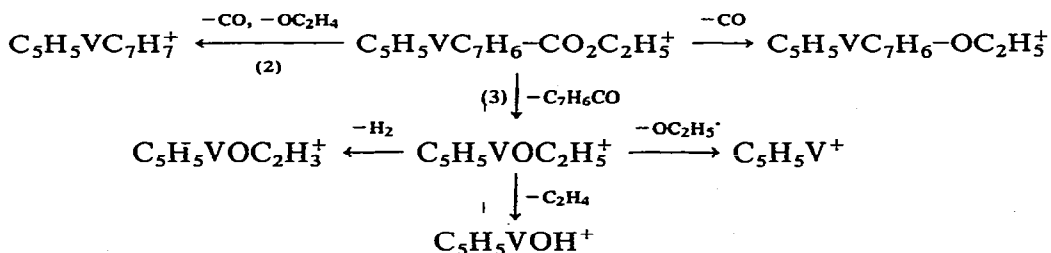


TABELLE 5

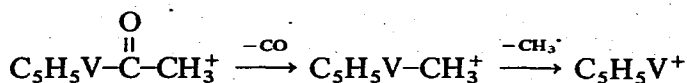
CHARAKTERISTISCHE IONEN IM MASSENSPEKTRUM VON  $C_5H_5VC_7H_6-CH_2CO_2CH_3$ 

<i>m/e</i>	Ion	Relative Intensität
279	$C_5H_5VC_7H_6-CH_2CO_2CH_3^+$	100
237	$C_5H_5VC_7H_6-OCH_3^+$	0.5
222	$C_5H_5VC_7H_6O^+$	0.8
220	$C_5H_5VC_8H_8^+$	22
218	$VC_{13}H_{11}^+$	3.2
214	$VC_7H_6-CH_2CO_2CH_3^+$	1.3
207	$C_5H_5VC_7H_7^+$	0.6
205	$VC_{12}H_{10}^+$	0.9
194	$C_5H_5VC_6H_6^+$	7.3
186	$VC_7H_6-CH_2OCH_3^+$	1.3
156	$VC_7H_6-CH_3^+$	4.9
147	$C_5H_5VOCH_3^+$	24
145	$C_6H_6VO^+$	5.8
143	$VC_7H_8^+$	5.4
142	$VC_7H_7^+$	2.3
132	$C_5H_5VO^+$	9.5
129	$VC_6H_8^+$	4.0
128	$VC_6H_7^+$	1.1
116	$VC_5H_7^+$	41
90	$VC_3H_3^+$	5.5
76	$VC_2H^+$	1.6
67	$VO^+$	4.5
51	$V^+$	7.4

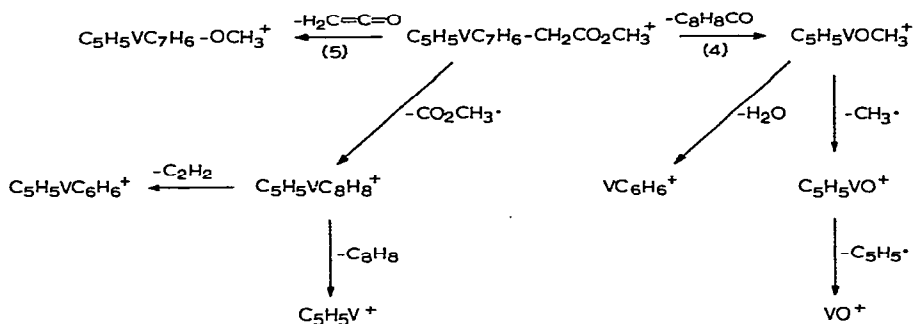
Das Ion  $C_5H_5VC_7H_6-OC_2H_5^+$  und seine Folgeprodukte entstehen auch aus dem Komplex mit  $X=CO_2C_2H_5$ , dessen wesentliche Zerfallsreaktionen folgendes Schema wiedergibt:



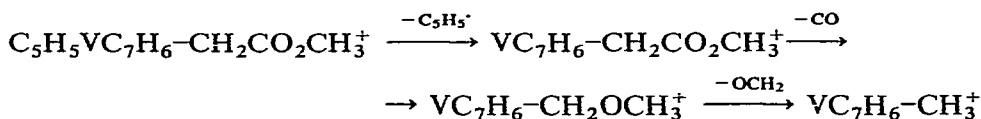
Da das Ion  $C_5H_5VOC_2H_3^+$  unter Eliminierung von 28 und 15 Masseneinheiten weiter zerfällt, liegt der  $OC_2H_3$ -Ligand offensichtlich in Gestalt der Acetylgruppe vor:



Der Prozess (2) findet sich auch beim Zerfall von (Benzoessäureester)-chrom-tricarbonylen<sup>11</sup> und von weiteren Aromaten-Metall-Komplexen mit ringgebundenen Esterfunktionen. Die Übertragung der Alkoxy-Komponenten von Estergruppen auf das Zentralmetall ist ebenfalls charakteristisch für die Fragmentierung derartiger Verbindungen (Prozess 3) und bildet zugleich den wichtigsten Abbauschritt (4) im Massenspektrum des (Äthoxycarbonyl)methyl-Komplexes (Tabelle 5), der folgende Fragmentierungsreaktionen zeigt:



Der Verlust von Keten (5) ist hier von untergeordneter Bedeutung, spielt jedoch eine wichtige Rolle beim Abbau von  $(\text{CO})_3\text{CrC}_7\text{H}_7-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}$ <sup>16</sup>. Primär ist auch die Eliminierung des Cyclopentadienyl-Liganden möglich; die sich anschließenden Spaltprozesse der Estergruppe des Ions  $\text{VC}_7\text{H}_6-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3^+$  weichen von denen des Molekül-Ions ab. Man erkennt, dass die Fragmentierung eines Liganden in metallorganischen Komplex-Ionen nicht einem bestimmten Schema folgt, sondern stark durch das Vorhandensein von Zweitliganden beeinflusst wird.



#### $(\text{CO})_3\text{VC}_7\text{H}_6-\text{X}$ -Komplexe

Allen Cycloheptatrienyltricarbonylvanadin-Derivaten ist die bei Carbonyl-Komplexen allgemein anzutreffende, vom Molekül-Ion ausgehende Eliminierung der drei CO-Liganden gemeinsam, die zum Fragment  $\text{VC}_7\text{H}_6-\text{X}^+$  führt. Für  $\text{X}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_5$  (Tabelle 6) erfolgt der weitere Zerfall dieses Ions unter Verlust von H-Atomen,  $\text{H}_2$ -Molekülen und  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Einheiten, wobei eine ganze Reihe von Umlagerungen des Ligandengerüsts auftreten. Als Beispiel sei der Abbau des  $\text{VC}_7\text{H}_7^+$ -Ions angeführt:

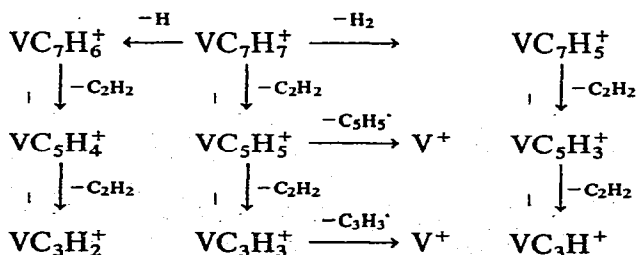




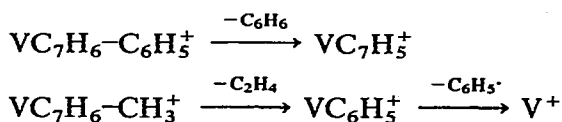
TABELLE 6

MASSENSPEKTREN DER  $(\text{CO})_3\text{VC}_7\text{H}_6\text{-X}$ -KOMPLEXE MIT  $\text{X}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ 

m/e	Ion	Relative Intensität für X =		
		H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
	$(\text{CO})_3\text{VC}_7\text{H}_6\text{-X}^+$	12	12	8.3
	$(\text{CO})_2\text{VC}_7\text{H}_6\text{-X}^+$	20	19	11
	$(\text{CO})\text{VC}_7\text{H}_6\text{-X}^+$	3.6	3.5	12
	$\text{VC}_7\text{H}_6\text{-X}^+$	100	100	100
216	$\text{VC}_{13}\text{H}_9^+$			20
192	$\text{VC}_{11}\text{H}_9^+$			3.1
190	$\text{VC}_{11}\text{H}_7^+$			3.9
155	$\text{VC}_8\text{H}_8^+$		1.7	
154	$\text{VC}_8\text{H}_7^+$		8.9	
141	$\text{VC}_7\text{H}_8^+$	2.0		
140	$\text{VC}_7\text{H}_5^+$	12		23
130	$\text{VC}_6\text{H}_7^+$		15	
129	$\text{VC}_6\text{H}_6^+$		4.9	
128	$\text{VC}_6\text{H}_5^+$		29	
116	$\text{VC}_5\text{H}_5^+$	24	5.2	8.6
115	$\text{VC}_5\text{H}_4^+$	2.4	1.5	
114	$\text{VC}_5\text{H}_3^+$	4.0	1.3	7.0
90	$\text{VC}_3\text{H}_3^+$	16	5.7	5.8
89	$\text{VC}_3\text{H}_2^+$	8.1	4.8	3.1
88	$\text{VC}_3\text{H}^+$	3.6	1.6	1.6
76	$\text{VC}_2\text{H}^+$	5.1	9.8	2.3
51	$\text{V}^+$	21	23	16

Die Spaltung der Metall-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>-Bindung, die beim analogen Chrom-Komplex-Ion beobachtet wird<sup>16</sup>, tritt hier an Bedeutung zurück, lässt sich jedoch anhand von metastabilen Banden noch nachweisen.

Die aus der Methyl- bzw. der Phenyl-Verbindung gebildeten Fragment-Ionen  $\text{VC}_7\text{H}_6\text{-CH}_3^+$  und  $\text{VC}_7\text{H}_6\text{-C}_6\text{H}_5^+$  zeigen über analoge Eliminierungsfolgen von H-, H<sub>2</sub>- und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Einheiten hinaus noch zusätzliche Zerfallsprozesse:



Das Ion  $\text{VC}_6\text{H}_5^+$  kann aus  $\text{VC}_7\text{H}_6\text{-CH}_3^+$  auch durch stufenweise Eliminierung von H<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in beliebiger Reihenfolge gebildet werden. Es ist anzunehmen, dass in den aus  $\text{VC}_7\text{H}_6\text{-CH}_3^+$  gebildeten Ionen  $\text{VC}_6\text{H}_7^+$ ,  $\text{VC}_6\text{H}_6^+$  und  $\text{VC}_6\text{H}_5^+$  der Ligand jeweils Sechsringstruktur hat.

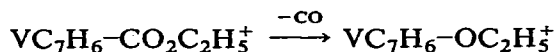
Der Abbau der  $\text{VC}_7\text{H}_6\text{-X}^+$ -Ionen mit  $\text{X}=\text{OR}$  und  $\text{CO}_2\text{R}$  (Tabelle 7) setzt wiederum an den funktionellen Substituenten ein. Dabei gibt es einige Parallelen

TABELLE 7

CHARAKTERISTISCHE IONEN IN DEN MASSENSPEKTREN DER  $(\text{CO})_3\text{VC}_7\text{H}_5\text{-X}$ -KOMPLEXE MIT  $\text{X}=\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

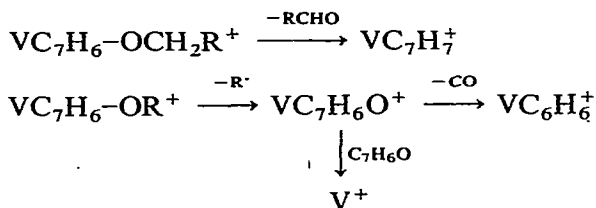
<i>m/e</i>	Ion	Relative Intensität für X =		
		$\text{OCH}_3$	$\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
	$(\text{CO})_3\text{VC}_7\text{H}_6\text{-X}^+$	26	22	21
	$(\text{CO})_2\text{VC}_7\text{H}_6\text{-X}^+$	30	29	31
	$(\text{CO})\text{VC}_7\text{H}_6\text{-X}^+$	8.3	7.1	7.0
	$\text{VC}_7\text{H}_6\text{-X}^+$	100	} 100	45
186	$\text{VC}_7\text{H}_6\text{-OC}_2\text{H}_5^+$			100
160	$\text{VC}_7\text{H}_9\text{O}^+$		15	28
159	$\text{VC}_7\text{H}_8\text{O}^+$		6.1	5.7
158	$\text{VC}_7\text{H}_7\text{O}^+$		22	47
157	$\text{VC}_7\text{H}_6\text{O}^+$	5.4	11	12
156	$\text{VC}_7\text{H}_5\text{O}^+$	1.5	6.8	4.7
144	$\text{VC}_7\text{H}_9^+$	27	4.5	6.0
143	$\text{VC}_7\text{H}_8^+$		2.9	2.1
142	$\text{VC}_7\text{H}_7^+$	80	62	62
140	$\text{VC}_7\text{H}_5^+$	21	16	24
132	$\text{C}_5\text{H}_5\text{VO}^+$		4.9	5.3
131	$\text{VC}_6\text{H}_8^+$	2.0	2.9	1.3
130	$\text{VC}_6\text{H}_7^+$	0.8	1.8	1.2
129	$\text{VC}_6\text{H}_6^+$	3.5	4.1	1.0
128	$\text{VC}_6\text{H}_5^+$	2.9	6.6	3.9
116	$\text{VC}_5\text{H}_5^+$	30	16	18
94	$\text{VC}_2\text{H}_3\text{O}^+$		8.0	9.0
90	$\text{VC}_3\text{H}_3^+$	9.4	5.3	7.8
76	$\text{VC}_2\text{H}^+$	9.5	8.2	5.2
68	$\text{VOH}^+$	10.5	4.5	7.1
67	$\text{VO}^+$	16	17	22
51	$\text{V}^+$	57	52	31

zum Zerfall der entsprechend substituierten  $\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_7\text{H}_6\text{-X}$ -Komplexe, z.B. die CO-Eliminierung, der das Ion  $\text{VC}_7\text{H}_6\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5^+$  unterliegt, die hier allerdings auch den einzigen Fragmentierungsprozess dieses Ions darstellt:

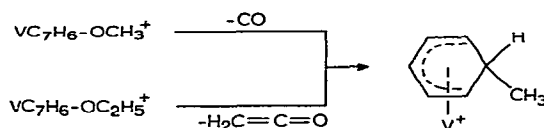


Dem entstehenden Ion  $\text{VC}_7\text{H}_6\text{-OC}_2\text{H}_5^+$  ist aufgrund seiner Zerfallscharakteristik die gleiche Struktur zuzuordnen wie dem aus  $(\text{CO})_3\text{VC}_7\text{H}_6\text{-OC}_2\text{H}_5$  gebildeten Fragment gleicher Zusammensetzung.

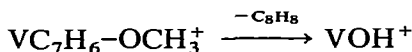
Weitere Parallelen stellen folgende Eliminierungen dar:



Das Ion  $\text{VC}_7\text{H}_7^+$  entsteht je nach Substituent durch Verlust von CO oder von Keten unter Umlagerung; der Ligand hat wahrscheinlich eine Cyclohexadienyl-Struktur, wie sie bekanntlich durch Komplexbildung stabilisiert werden kann.

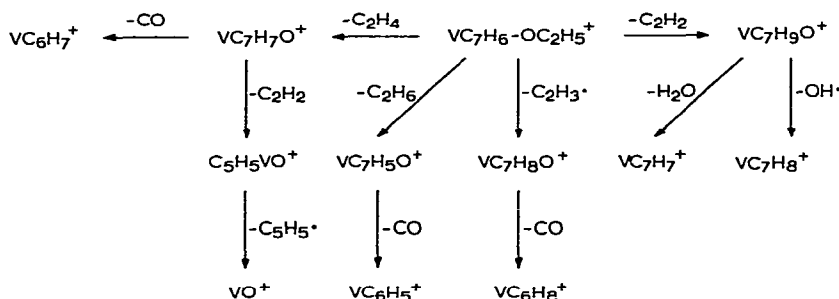


Eine noch drastischere Umlagerung zeigt das Ion  $\text{VC}_7\text{H}_6\text{-OCH}_3^+$ :



Die Richtigkeit dieser Formulierung ergab sich auch aus der Gleichheit der gemessenen Aufttrittspotentiale des Ions  $\text{VOH}^+$  und des dem Zerfall zugeordneten metastabilen Ions ( $m^*$  26.9).

Das Fragment  $\text{VC}_7\text{H}_6\text{-OC}_2\text{H}_5^+$  (und ebenso entsprechende Ionen mit länger-kettigen Alkylresten) unterliegt schliesslich einer Reihe von Zerfallsprozessen, die unter Wasserstoffwanderung verlaufen und die einschliesslich einiger Folge-reaktionen in nachstehendem Schema zusammengefasst sind:



#### IONISIERUNGSPOTENTIALE

Tabelle 8 zeigt die massenspektroskopisch nach der Elektronenstossmethode über das Verfahren von Warren<sup>17</sup> ermittelten Ionisierungspotentiale ( $IP$ ) der Verbindungen. Als Standard diente Xenon; die Messgenauigkeit betrug  $\pm 0.1$  eV.

Die  $IP$ -Werte der  $\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_7\text{H}_6\text{-X}$ -Komplexe liegen ca. 0.6 eV über denen der  $(\text{CO})_3\text{VC}_7\text{H}_6\text{-X}$ -Verbindungen, was bei Berücksichtigung der unterschiedlichen formalen Oxydationszahlen des Zentralmetalls (0 und -1) durchaus verständlich

TABELLE 8

## IONISIERUNGSPOTENTIALE

X	$C_5H_5VC_7H_6-X$ IP (eV)	$(CO)_3VC_7H_6-X$ IP (eV)
H	7.24	6.60
CH <sub>3</sub>	7.06	6.73
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7.01	6.78
OCH <sub>3</sub>	7.07	6.49
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6.92	6.48
OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		6.50
CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7.05	
CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7.32	6.58
CN	7.78	

ist. Interessant ist der Einfluss der Substituenten auf die Ionisierungsenergien. Im Falle der  $C_5H_5VC_7H_6-X$ -Komplexe ergibt sich in erster Näherung eine deutliche Abhängigkeit der IP-Werte von den induktiven Effekten der Substituenten; am oberen Ende der Werteskala liegt die Verbindung mit der stark elektronenziehenden Nitrilgruppe, das untere Ende bilden die Komplexe mit den elektronenliefernden Alkoxygruppen. Ähnliche Verhältnisse hatten wir bereits an ringsubstituierten Benzolchrom-tricarbonylen aufgefunden<sup>18</sup>. Bei den  $(CO)_3VC_7H_6-X$ -Komplexen ist ein derartiger Effekt über die Grenzen der Messgenauigkeit hinaus kaum erkennbar; dies könnte auf die nivellierende "Pufferwirkung" der CO-Liganden zurückzuführen sein.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt; es wurden nur luftfreie Lösungsmittel verwendet.

(a). Darstellung der  $C_5H_5VC_7H_6-X$ -Komplexe

Falls nicht anders angegeben, wurden jeweils 2 g (8.77 mMol)  $C_5H_5V(CO)_4$  mit 2 ml Cycloheptatrien-Derivat in 20 ml Di-n-butyläther 9 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen Olefins bei 30–40° im Ölpumpenvakuum wurde der Rückstand in Hexan/Benzol (1/1) aufgenommen und an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ("Woelm", 5% H<sub>2</sub>O) chromatographiert. Mit n-Hexan liess sich, falls vorhanden, jeweils unumgesetztes  $C_5H_5V(CO)_4$  und anschliessend unsubstituiertes  $C_5H_5VC_7H_7$  eluieren. Die Elution der substituierten Komplexe erfolgte dann durch Zusatz von 25–50% Benzol. Zur weiteren Reinigung wurden die Komplexe aus Hexan unter Tiefkühlung umkristallisiert. Die Ausbeuten sind bezogen auf eingesetztes  $C_5H_5V(CO)_4$ .

(1). *Cyclopentadienylcycloheptatrienylvanadin(0)*. Ansatz: 1.4 g (6.14 mMol)  $C_5H_5V(CO)_4$  und 2 ml Cycloheptatrien. Ausbeute 290 mg (23%).

(2). *Cyclopentadienyl(methylcycloheptatrienyl)vanadin(0)*. Als Reaktionspartner wurde 7-Methylcycloheptatrien eingesetzt. Ausbeuten: 300 mg  $C_5H_5VC_7H_6-CH_3$  (16%); 18 mg  $C_5H_5VC_7H_7$  (1%); 310 mg  $C_5H_5V(CO)_4$  (16%). Blauviolette

Kristalle, Schmp. ab 88° (Zers.). (Gef.: C, 70.50; H, 6.28; Mol.-Gew. massenspektrometr., 221. C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>V ber.: C, 70.59; H, 6.38%; Mol.-Gew., 221.21.)

(3). *Cyclopentadienyl(phenylcycloheptatrienyl)vanadin(0)*. Als Reaktionspartner wurde 7-Phenylcycloheptatrien eingesetzt. Ausbeuten: 450 mg C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>VC<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (18%); 600 mg C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>V(CO)<sub>4</sub> (30%). Stahlblaue Schuppen, Schmp. 93° (Zers.). (Gef.: C, 76.23; H, 5.88; Mol.-Gew. massenspektrometr., 283. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>V ber.: C, 76.32; H, 5.69%; Mol.-Gew., 283.28.)

(4). *Cyclopentadienylbitropylylvanadin(0)*. Versuch zur Darstellung von dieser Verbindung. Ansatz: 1.5 g (6.58 mMol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>V(CO)<sub>4</sub> und 1.7 g (9.34 mMol) Bitropyl. Ausbeuten: 210 mg C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>VC<sub>7</sub>H<sub>7</sub> (15%); 500 mg C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>V(CO)<sub>4</sub> (33%).

(5). *Cyclopentadienyl(cyanocycloheptatrienyl)vanadin(0)*. Ansatz: 1.2 g (5.26 mMol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>V(CO)<sub>4</sub> und 1.2 ml 7-Cyanocycloheptatrien. Ausbeuten: 190 mg C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>VC<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-CN (16%); 250 mg C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>VC<sub>7</sub>H<sub>7</sub> (23%). Rotviolette, metallglänzende Schuppen, Schmp. ab 87° (Zers.). (Gef.: C, 67.03; H, 4.81; N, 5.75; Mol.-Gew. massenspektrometr., 232. C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NV ber.: C, 67.25; H, 4.78; N, 6.03%; Mol.-Gew., 232.19.)

(6). *Cyclopentadienyl[(methoxycarbonyl)methyl]cycloheptatrienyl]vanadin(0)*. Als Reaktionspartner wurde 7-[(Methoxycarbonyl)methyl]cycloheptatrien eingesetzt. Ausbeuten: 250 mg C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>VC<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (10%); 100 mg C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>VC<sub>7</sub>H<sub>7</sub> (6%); 500 mg C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>V(CO)<sub>4</sub> (25%). Blaugraue, glänzende Schuppen, Schmp. ab 81° (Zers.). (Gef.: C, 64.31; H, 5.90; Mol.-Gew. massenspektrometr., 279. C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>V ber.: C, 64.52; H, 5.78%; Mol.-Gew., 279.24.)

(7). *Umsetzung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>V(CO)<sub>4</sub> mit 7-Methoxycycloheptatrien*. Es wurde lediglich Dicyclopentadienylvanadin isoliert. Ausbeute 500 mg (32%).

(8). *Cyclopentadienyl(methoxycycloheptatrienyl)vanadin(0)*. Ansatz: 1.8 g (7.89 mMol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>V(CO)<sub>4</sub> und 2 ml 3-Methoxycycloheptatrien. Ausbeuten: 475 mg C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>VC<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-OCH<sub>3</sub> (25%); 1.0 g C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>V(CO)<sub>4</sub> (56%). Violette, metallglänzende Schuppen, Schmp. 57° (Zers.). (Gef.: C, 65.60; H, 5.78; Mol.-Gew. massenspektrometr., 237. C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>OV ber.: C, 65.83; H, 5.95%; Mol.-Gew., 237.21.)

(9). *Cyclopentadienyl(äthoxycycloheptatrienyl)vanadin(0)*. Ansatz: 1.6 g (7.02 mMol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>V(CO)<sub>4</sub> und 2 ml 3-Äthoxycycloheptatrien. Ausbeuten: 620 mg C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>VC<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (35%); 845 mg C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>V(CO)<sub>4</sub> (53%). Stahlblaue, metallisch glänzende Blättchen, Schmp. ab 42° (Zers.). (Gef.: C, 67.07; H, 6.44; Mol.-Gew. massenspektrometr., 251. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>OV ber.: C, 66.93; H, 6.42%; Mol.-Gew., 251.23.)

(10). *Cyclopentadienyl[(äthoxycarbonyl)cycloheptatrienyl]vanadin(0)*. Als Reaktionspartner wurden 3 ml eines Gemisches verschiedener Stellungsisomere von (Äthoxycarbonyl)cycloheptatrien<sup>19</sup> eingesetzt. Ausbeute 1.0 g (41%). Braunviolette Nadeln, Schmp. ab 84° (Zers.). (Gef.: C, 64.54; H, 5.89; Mol.-Gew. massenspektrometr., 279. C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>V ber.: C, 64.52; H, 5.78%; Mol.-Gew., 279.24.)

(b). *Darstellung der (CO)<sub>3</sub>VC<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-X-Komplexe*

Die jeweils angegebenen Mengen an V(CO)<sub>6</sub><sup>20</sup> und Cycloheptatrien-Derivat wurden in 40–50 ml n-Hexan so lange am Rückfluss gekocht, bis die berechnete Menge CO freigesetzt worden war (ca. 2 h). Die nach Abziehen des Lösungsmittels verbliebenen schwarzen Rückstände wurden in wenig Hexan/Benzol (1/1) aufgenommen und an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ("Woelm", 5% H<sub>2</sub>O) mit n-Hexan, dem bis zu 25% Benzol zugesetzt wurden, chromatographiert. Zusammen mit den Komplexen eluierte

Cycloheptatriene wurden sodann im Hochvakuum bei 20° vorsichtig abkondensiert. Die Feinreinigung der Verbindungen erfolgte danach durch Umkristallisation aus *n*-Hexan unter Tiefkühlung. Die Entstehung von unsubstituiertem  $(\text{CO})_3\text{VC}_7\text{H}_7$  als Nebenprodukt konnte nicht beobachtet werden. Die Ausbeuten sind auf  $\text{V}(\text{CO})_6$  bezogen.

(1). *Cycloheptatrienyltricarboxylvanadin(-I)*. Ansatz: 1.5 g (6.85 mMol)  $\text{V}(\text{CO})_6$  und 4 ml Cycloheptatrien. Ausbeute 340 mg (22%).

(2). *(Methylcycloheptatrienyl)tricarboxylvanadin(-I)*. Ansatz: 0.7 g (3.2 mMol)  $\text{V}(\text{CO})_6$  und 1.5 ml 7-Methylcycloheptatrien. Ausbeute 29 mg (3.8%). Dunkelbraun glänzendes, feinkristallines Produkt, Schmp. 39°. (Gef.: C, 55.01; H, 3.87; Mol.-Gew. massenspektrometr., 240.  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{V}$  ber.: C, 55.02; H, 3.78%; Mol.-Gew., 240.14.)

(3). *(Phenylcycloheptatrienyl)tricarboxylvanadin(-I)*. Ansatz: 1.1 g (5.02 mMol)  $\text{V}(\text{CO})_6$  und 1.5 ml 7-Phenylcycloheptatrien. Ausbeute 65 mg (4.3%). Dunkelgrüne, glänzende Kristalle, ab 58° Farbvertiefung, bei 123° vollständige Zersetzung. (Gef.: C, 63.32; H, 3.70; Mol.-Gew. massenspektrometr., 302.  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{V}$  ber.: C, 63.59; H, 3.67%; Mol.-Gew., 302.21.)

(4). *(Methoxycycloheptatrienyl)tricarboxylvanadin(-I)*. Ansatz: 1.5 g (6.85 mMol)  $\text{V}(\text{CO})_6$  und 2 ml 3-Methoxycycloheptatrien. Ausbeute 395 mg (23%). Schwarzviolette, glänzende Schuppen, Schmp. 45–46°. (Gef.: C, 51.61; H, 3.54; Mol.-Gew. massenspektrometr., 256.  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{V}$  ber.: C, 51.58; H, 3.54%; Mol.-Gew., 256.14.)

(5). *(Äthoxycycloheptatrienyl)tricarboxylvanadin(-I)*. Ansatz: 1.5 g (6.85 mMol)  $\text{V}(\text{CO})_6$  und 2 ml 3-Äthoxycycloheptatrien. Ausbeute 380 mg (21%). Feine schwarze Kristalle, Schmp. 32°. (Gef.: C, 53.06; H, 4.06; Mol.-Gew. massenspektrometr., 270.  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{V}$  ber.: C, 53.35; H, 4.10%; Mol.-Gew., 270.17.)

(6). *(*n*-Propoxycycloheptatrienyl)tricarboxylvanadin(-I)*. Ansatz: 1.8 g (8.22 mMol)  $\text{V}(\text{CO})_6$  und 2 ml 3-*n*-Propoxycycloheptatrien. Ausbeute 540 mg (23%). Braunviolette, feinkristalline Substanz, Schmp. 30°. (Gef.: C, 54.78; H, 4.50; Mol.-Gew. massenspektrometr., 284.  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{V}$  ber.: C, 54.94; H, 4.61%; Mol.-Gew., 284.20.)

(7). *[(Äthoxycarbonyl)cycloheptatrienyl]tricarboxylvanadin(-I)*. Ansatz: 0.9 g (4.11 mMol)  $\text{V}(\text{CO})_6$  und 1.5 ml eines Gemisches verschiedener Stellungsisomere von (Äthoxycarbonyl)cycloheptatrien<sup>19</sup>. Ausbeute 59 mg (4.8%). Braunes Öl, bei tieferen Temperaturen braune Nadeln. (Gef.: C, 52.36; H, 3.66; Mol.-Gew. massenspektrometr., 298.  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{V}$  ber.: C, 52.37; H, 3.72%; Mol.-Gew., 298.18.)

### Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit einem Atlas-CH4-Gerät unter Verwendung der Elektronenstoss-Ionenquelle AN4 aufgenommen. Die Verdampfung der Komplexe erfolgte über ein heizbares Direktinlasssystem. Die nominale Elektronenenergie betrug 50 eV, die Ionen-Beschleunigungsspannung 3000 V. Die in den Tabellen angegebenen, mit einem Faraday-Auffänger registrierten Ionenintensitäten wurden im Hinblick auf Isotopenbeiträge korrigiert.

### DANK

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

## LITERATUR

- 1 R. P. M. WERNER UND S. A. MANASTYRSKYJ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2023.
  - 2 R. B. KING UND F. G. A. STONE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 5263.
  - 3 J. MÜLLER, P. GÖSER UND P. LAUBEREAU, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) P7.
  - 4 F. CALDERAZZO UND P. L. CALVI, *Chim. Ind. (Milan)*, 44 (1962) 1217.
  - 5 W. VON E. DOERING UND L. H. KNOX, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 297; 76 (1954) 3203; 79 (1957) 352.
  - 6 A. C. COPE UND A. A. D'ADDIECO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 3419.
  - 7 K. CONROW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 5461.
  - 8 A. G. HARRISON, L. R. HONNEN, H. J. DAUBEN JR. UND F. P. LOSSING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5593.
  - 9 E. WETH UND A. S. DREIDING, *Proc. Chem. Soc.*, (1964) 59.
  - 10 A. P. TER BORG, E. RAZENBERG UND H. KLOOSTERZIEL, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84 (1965) 1230.
  - 11 J. MÜLLER UND P. GÖSER, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3314.
  - 12 C. G. McDONALD UND J. S. SHANNON, *Aust. J. Chem.*, 19 (1966) 1545.
  - 13 J. MÜLLER UND P. GÖSER, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 163.
  - 14 M. F. RETTIG, C. D. STOUT, A. KLUG UND P. FARNHAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5100.
  - 15 J. MÜLLER UND L. D'OR, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 313.
  - 16 J. MÜLLER UND K. FENDERL, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3128.
  - 17 J. W. WARREN, *Nature*, 165 (1950) 810.
  - 18 J. MÜLLER, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 321.
  - 19 W. BRAREN UND E. BUCHNER, *Chem. Ber.*, 34 (1901) 982.
  - 20 I. V. INTERRANTE UND G. V. NELSON, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 153.
- J. Organometal. Chem.*, 34 (1972)