

PRELIMINARY COMMUNICATION

ÜBER AROMATENKOMPLEXE VON METALLEN CVIII*. CYCLOPENTADIENYL-VANADIN-DINITROSYL-CARBONYL

ERNST OTTO FISCHER, ROBERT J.J. SCHNEIDER und JÖRN MÜLLER

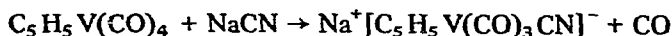
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 18. Juni 1968)

An Cyclopentadienyl-metall-nitrosyl-carbonyl-Verbindungen sind bisher die ungeladenen Komplexe $C_5H_5Cr(CO)_2NO^2$, $C_5H_5Mo(CO)_2NO^{2,3}$, $C_5H_5W(CO)_2NO^2$, $[C_5H_5Mn(NO)CO]_2^4$, sowie die Kationen $[C_5H_5CrCO(NO)_2]^+5$, $[C_5H_5Mn(CO)_2NO]^+6,4$, $[C_5H_5Re(CO)_2NO]^+7$ bekannt geworden. Sie stellen bis auf das sehr schwach paramagnetische (0.7 B.M.) $[C_5H_5Mn(NO)CO]_2$ ausnahmslos diamagnetische, der Edelgasregel gehorchende Metallorganyle dar. Über ein bisher unbekanntes, im Sinne derselben zu erwarten gewesenes ungeladenes Cyclopentadienyl-vanadin-dinitrosyl-carbonyl $C_5H_5V(NO)_2CO$ sei nachfolgend kurz berichtet.

DARSTELLUNG

Wir hatten schon früher $C_5H_5V(CO)_4$ mit NaCN in methanolischer Lösung unter UV-Bestrahlung nach



zu orangerotem $Na[C_5H_5V(CO)_3CN]$ umgesetzt¹. Wurde dieses in Aceton gelöst und kurze Zeit mit durchströmendem NO behandelt, so war augenblicklich eine Farbvertiefung zu beobachten. Aus dem aufgearbeiteten Rückstand solcher Lösungen konnte leicht flüchtiges, diamagnetisches $C_5H_5V(NO)_2CO$ isoliert werden. Es entsteht im übrigen auch bei der Umsetzung von $(C_5H_5)_2V_2(CO)_5^8$ mit NO in Hexan in geringer Ausbeute.

EIGENSCHAFTEN

Das in allen üblichen organischen Solventien wie Benzol, Äther, Hexan mit braunroter Farbe gut lösliche Metallorganyl vom Schm.p. 50° zersetzt sich darin bei

*CVII. Mitteilung: siehe Ref. 1

Zutritt von Luft sehr rasch unter Abscheidung brauner Flocken. Es sublimiert im Hochvakuum bei 40°.

$C_5H_5V(NO)_2CO$ zeigt im IR-Spektrum (Perkin-Elmer Modell 21, LiF-Optik) in Hexan die $\nu(CO)$ -Bande der endständigen Carbonylgruppe bei 2051 (vs) cm^{-1} , die zwei $\nu(NO)$ -Absorptionen treten bei 1738 (vs) und 1650 (vs) cm^{-1} auf. Für den π -gebundenen C_5H_5 -Liganden charakteristische Banden finden sich im KBr-Spektrum bei 3106, 1425, 1014/1008, 844 und 815 cm^{-1} .

Im 1H -NMR-Spektrum, aufgenommen in CD_3COCD_3 (Varian A60), ist nur ein scharfes Singulett der Ringprotonen bei 4.31 τ zu beobachten.

Im Massenspektrum (Atlas CH4, Ofenionenquelle TO4, 50 eV) treten neben dem Molekülion $C_5H_5V(NO)_2CO^+$ bei $m/e = 204$ (rel. Intensität $I_T = 26.5$) die folgenden charakteristischen Fragmentationen auf: 176, $C_5H_5V(NO)_2^+$ ($I_T = 25.6$); 174, $C_5H_5V(NO)CO^+$ ($I_T = 0.4$); 146, $C_5H_5VNO^+$ ($I_T = 10.9$); 116, $C_5H_5V^+$ ($I_T = 100.0$); 90, $VC_3H_3^+$ ($I_T = 29.4$); 89, $VC_3H_2^+$ ($I_T = 9.0$); 88, VC_3H^+ ($I_T = 5.0$); 81, VNO^+ ($I_T = 0.9$); 76, VC_2H^+ ($I_T = 4.2$); 67, VO^+ ($I_T = 18.6$); 51, V^+ ($I_T = 23.4$).

Metastabile Peaks finden sich bei $m/e = 151.8$ (entspr. $204^+ \rightarrow 176^+ + CO$), $m/e = 121.1$ (entspr. $176^+ \rightarrow 146^+ + NO$), $m/e = 69.8$ ($116^+ \rightarrow 90^+ + C_2H_2$), $m/e = 30.8$ (entspr. $146^+ \rightarrow 67^+ + (C_5H_5 + N)$ oder C_5H_5N).

PRÄPARATIVE VORSCHRIFT

Umsetzung und Aufarbeitung sind in gereinigter N_2 -Atmosphäre durchzuführen.

1. $Na[C_5H_5V(CO)_3CN]$

Eine Lösung von 1.25 g (5.48 mMol) $C_5H_5V(CO)_4$ und 269 mg (5.5 mMol) NaCN in 50 ml Methanol wird in einem 250 ml Kolben, an den ein Hg-Überdruckventil angeschlossen ist, das die Abspaltung des CO während der Reaktion zu verfolgen gestattet, unter magnetischem Rühren und Wasserkühlung ($\sim 7^\circ$) mit UV-Licht (Hg-Hochdruckbrenner Q 81, Quarzlampen GmbH Hanau) 24 Stunden bestrahlt. Anschliessend entfernt man das Methanol im Wasserstrahlvakuum, löst das Reaktionsprodukt in 25 ml Wasser, filtriert über eine G3-Fritte und bringt die Lösung auf eine mit in Wasser gequollenem Sephadex G10* gefüllte Säule (Länge 40 cm, Durchmesser 2 cm). Die einzige auftretende orangerote Zone wird aufgefangen, das Wasser am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute an $Na[C_5H_5V(CO)_3CN]$ 930 mg entspr. 68% d.Th. bez. auf $C_5H_5V(CO)_4$.

Zur analytischen Sicherung wurde das Na-Salz mit überschüssigem $[N(CH_3)_4]Br$ zu schwerlöslichem $[N(CH_3)_4][C_5H_5V(CO)_3CN]$ umgesetzt. Zers.p. 129° (Gef.: C, 52.18; H, 5.88; N, 9.29; O, 15.90; V, 17.10. $C_{13}H_{17}N_2O_3V$ ber.: C, 52.00; H, 5.72; N, 9.34; O, 16.00; V, 16.96; Mol.-Gew. 300.26.)

2. $C_5H_5V(NO)_2CO$.

Durch eine frisch bereitete Lösung von 850 mg (3.41 mMol) $Na[C_5H_5V(CO)_3CN]$ in 30 ml Aceton wird 5 Minuten ein schwacher Strom von NO geleitet. Es tritt augen-

* Pharmazia GmbH, Uppsala (Schweden)

blicklich Verfärbung nach braunrot ein. Nach Entfernen des Acetons im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand in 20 ml H₂O aufgenommen und dreimal mit je 20 ml Äther extrahiert. Man bringt die vereinigten ätherischen Fraktionen zur Trockne und sublimiert anschliessend sofort bei 40° im Hochvakuum an einen mit fl. Luft gekühlten Sublimationsfinger. Nach 5-stündigem Trocknen bei ~0° im Hochvakuum erhält man 50 mg dunkelbraunes, feinpulvriges C₅H₅V(NO)₂CO entspr. einer Ausbeute von 7% d.Th. bez. auf Na[C₅H₅V(CO)₃CN]. Schm.p. 50°. (Gef.: C, 35.30; H, 2.45; N, 13.73; O, 23.40; V, 24.60; Mol.-Gew. massenspektrometrisch 204. C₆H₅N₂O₃V ber.: C, 35.31; H, 2.41; N, 13.73; O, 23.52; V, 24.97%; Mol.-Gew. 204.06.)

DANK

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie, Düsseldorf und der Badischen Anilin- und Sodafabrik A.G., Ludwigshafen für die Förderung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 E.O. Fischer und R.J.J. Schneider, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) P27.
- 2 E.O. Fischer, O. Beckert, W. Hafner und H.O. Stahl, *Z. Naturforsch.*, 10b (1955) 598
- 3 T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104
- 4 R.B. King und M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 791
- 5 E.O. Fischer und P. Kuzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 317 (1962) 226
- 6 T.S. Piper, F.A. Cotton und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1 (1955) 165
- 7 E.O. Fischer und H. Strametz, *Z. Naturforsch.*, 23b (1968) 278
- 8 E.O. Fischer und R.J.J. Schneider, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 537; *Angew. Chem.*, Intern. Ed., 6 (1967) 569

J. Organometal. Chem., 14 (1968) P4-P6