

## PRELIMINARY COMMUNICATION

---

### CYCLOPENTADIENYL-VANADIN(I)-CYCLOHEPTATRIENYL-KATION

J. MÜLLER, P. GÖSER und P. LAUBEREAU

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

(Eingegangen den 20. Juni 1968)

Obwohl Cyclopentadienyl-vanadin(0)-cycloheptatrienyl,  $C_5H_5VC_7H_7$ , bereits seit 1959 bekannt ist<sup>1</sup>, konnte das entsprechende Kation bisher nicht in Substanz gefasst werden. Oxydation von  $C_5H_5VC_7H_7$  mit Luftsauerstoff führte lediglich zur Zerstörung des Komplexes. Allerdings erbrachte eine elektrochemische Studie an  $C_5H_5VC_7H_7$  unlängst den Nachweis, dass sich die Verbindung in Acetonitril anodisch zum Kation oxydieren lässt<sup>2</sup>. Das  $[C_5H_5VC_7H_7]^+$  sollte sich jedoch unter den gegebenen Bedingungen bereits bei  $-40^\circ$  zersetzen. Uns gelang nun die Darstellung des Kations in der stabilen Form des Trijodids.

Setzt man bei Raumtemperatur  $C_5H_5VC_7H_7$  in Benzol oder Äther mit Jod um, so erhält man je nach den Fällungsbedingungen einen rotbraunen bis braunen Niederschlag. Nach Filtration, Waschen mit Äther und Trocknen im Hochvakuum fällt analysenreines Cyclopentadienyl-vanadin(I)-cycloheptatrienyl-trijodid in nahezu quantitativer Ausbeute an.

Der an Luft beständige Komplex ist in Wasser, Äther und Benzol unlöslich, mässig löslich jedoch in Aceton, Tetrahydrofuran und Acetonitril. Aus der in Aceton gemessenen Leitfähigkeit ergibt sich das Vorliegen von zwei Ionen; eine Formulierung der Verbindung als Cyclopentadienyl-vanadin(III)-cycloheptatrienyl-jodid ist schon aus diesem Grunde auszuschliessen.

$[C_5H_5VC_7H_7]J_3$  lässt sich mit  $LiAlH_4$  in Äther momentan zum Neutralkomplex reduzieren. Mit  $Na_2S_2O_3$  bzw.  $H_2SO_3$  erfolgt in gleicher Weise Reduktion; ein Monojodid ist hierbei nicht fassbar. Mit nucleophilen Reagenzien wie  $LiC_6H_5$ ,  $LiCH_3$  und  $NaC_5H_5$  wird das Kation ebenfalls reduziert. Ein Additionsprodukt, wie es z.B. bei der Umsetzung des entsprechenden  $[C_5H_5CrC_7H_7]^+$  mit  $LiC_6H_5$  nebenher in geringer Menge entsteht<sup>3</sup>, konnte in keinem der Fälle isoliert werden. Beim Erhitzen an Luft oder im Hochvakuum zerfällt  $[C_5H_5VC_7H_7]J_3$  teilweise in Umkehrung seiner Bildung unter Jodabscheidung. Demgemäss treten auch im Massenspektrum die beiden Komponenten  $J_2$  und  $C_5H_5VC_7H_7$  nebeneinander auf.

Von besonderem Interesse ist der Magnetismus des Komplexes. Entgegen den Verhältnissen bei den "isoelektronischen" Kationen Bis(mesitylen)-vanadin(I)<sup>4</sup> und Bis(hexamethylbenzol)-vanadin(I)<sup>5</sup>, die Paramagnetismus entsprechend zwei ungepaarten Elektronen zeigen, wie er übrigens auch für das bislang unbekanntes  $[(C_6H_6)_2V]^+$  theoretisch vorhergesagt wurde<sup>6</sup>, ist unsere Verbindung nur sehr schwach paramagnetisch. Der "Restparamagnetismus" ist im wesentlichen durch einen temperaturunabhängigen Suszeptibilitätsanteil (*ca.*  $200 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) bedingt. Ein ESR-Signal wird nicht beobachtet.

Eine unter Umständen z.B. durch längere Lichteinwirkung eintretende Zersetzung des Komplexes führt zu einem normal paramagnetischen Produkt, das auch ein ESR-Signal zeigt, so dass die magnetischen Messungen unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen nur an sehr reinen Proben durchzuführen sind.

Das IR-Spektrum von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_7\text{H}_7]\text{J}_3$  ähnelt im NaCl-Bereich weitgehend dem des Neutralkomplexes und zeigt folgende charakteristische Banden (KBr): 3096, 3040, 1473, 1422, 1412, 1235, 1168, 1161, 1112, 1007, 957, 937, 861, 827, 770  $\text{cm}^{-1}$ . Im langwelligen IR-Bereich tritt u.a. bei ca. 150  $\text{cm}^{-1}$  eine sehr breite und intensive Bande auf, die J–J-Schwingungen des Anions zuzuordnen ist und die im gleichen Bereich auch beim  $\text{CsJ}_3$  beobachtet wird. Im Hinblick auf die weiteren Absorptionen im langwelligen IR wurden Vergleiche mit den entsprechenden Chromverbindungen angestellt. In Nujol treten hier jeweils folgende Banden auf (das  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_7\text{H}_7]^+$  lag als Monojodid vor):

$\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_7\text{H}_7$ , 450, 436, 263 und 150  $\text{cm}^{-1}$ ;  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_7\text{H}_7]^+$ , 472 und 422  $\text{cm}^{-1}$ ;  
 $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_7\text{H}_7$ , 466, 455, 271 und 173  $\text{cm}^{-1}$ ;  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_7\text{H}_7]^+$ , 475, 438 und 152  $\text{cm}^{-1}$ .

Anhand dieser Gegenüberstellung ist anzunehmen, dass unter der breiten Bande des  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_7\text{H}_7]\text{J}_3$  bei 150  $\text{cm}^{-1}$  neben den Schwingungen des Anions auch Gerüstschwingungen (Deformation, Torsion) des komplexen Kations liegen. Bemerkenswert sind die Banden bei 263 bzw. 271  $\text{cm}^{-1}$  in den Spektren der Neutralkomplexe, die auch in benzolischer Lösung auftreten und versuchsweise Ring–Metall–Ring-Deformationsschwingungen zugeordnet wurden; als solche lägen sie jedoch im Vergleich zu anderen Doppelkegelverbindungen wie z.B.  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{V}^7$  aussergewöhnlich hoch, so dass weitere Untersuchungen angebracht scheinen. Die entgegen der Erwartung geringe Anzahl der den Gerüstschwingungen in allen vier Verbindungen zugeordneten Absorptionen lässt sich nur in dem Sinne erklären, dass einige Banden jeweils zusammenfallen<sup>8</sup>.

#### DANK

Wir danken Herrn Professor Dr. E.O. Fischer für sein förderndes Interesse, Herrn Professor Dr. H.P. Fritz für wertvolle Diskussionen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

#### LITERATUR

- 1 R.B. King und F.G.A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 5263.
- 2 W.M. Gulick, Jr. und D.H. Geske, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1320.
- 3 E.O. Fischer und S. Breitschaft, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2213.
- 4 E.O. Fischer und H.P. Kögler, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 250.
- 5 E. Priebe, *Dissertation*, Technische Hochschule München, 1963.
- 6 E.M. Shustorovich und M.E. Dyatkina, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 6 (1961) 249.
- 7 H.P. Fritz und E.O. Fischer, *J. Organometal Chem.*, 7 (1967) 121.
- 8 H.P. Fritz und R. Schneider, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1171.