

Journal of Organometallic Chemistry, 114 (1976) C43—C45
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

TRICARBONYL-HEXAPHENYLBENZOL-VANADIUM, DER ERSTE UNGELADENE SECHSRING-AROMATEN-CARBONYL-KOMPLEX DES VANADIUMS

M. SCHNEIDER und E. WEISS*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, D 2
 Hamburg 13, Martin-Luther-King-Platz 6 (B. R. D.)*

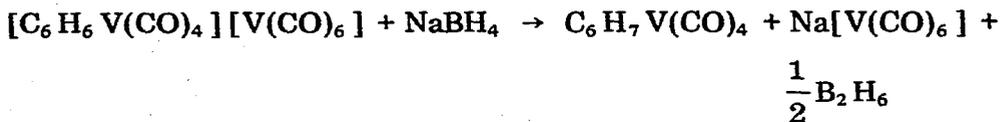
(Eingegangen den 10. Mai 1976)

Summary

Synthesis and properties of the first uncharged, six-membered arene carbonyl complex of vanadium are reported. The compound is formed in small yield by treatment of hexacarbonylvanadium with diphenylacetylene. The paramagnetic complex has been identified spectroscopically and by elementary analysis.

Einleitung

In den vergangenen Jahren wurde verschiedentlich versucht, ungeladene Sechsring-Vanadiumkomplexe der Zusammensetzung Aromat-V(CO)₃ darzustellen. Bisher schlugen alle diese Versuche fehl. So entstehen bei der direkten Umsetzung von Aromaten mit Hexacarbonylvanadium ionische Verbindungen der Formel [Aromat-V(CO)₄] [V(CO)₆] [1,2]. Es wurde auch versucht, durch Reduktion dieser Substanzen mit Natriumboranat zu den neutralen Komplexen zu gelangen, dabei entstanden jedoch diamagnetische Tetracarbonyl-cyclohexadienyl-vanadium-Verbindungen [3] entsprechend der Reaktionsgleichung:



Darstellung und Eigenschaften von C₆Ph₆V(CO)₃

Es ist uns nun erstmals gelungen, einen neutralen Sechsring-Aromaten-Komplex aus Hexacarbonylvanadium und Diphenylacetylen darzustellen.

*Korrespondenzautor.

Hauptprodukt der in n-Hexan bei 40°C durchgeführten Reaktion ist allerdings Hexaphenylbenzol. Bekanntlich entsteht dieses Trimerisierungsprodukt des Diphenylacetylen auch bei der Umsetzung mit vielen anderen Metallcarbonylen [4,5]. Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab die Titelsubstanz in geringer Ausbeute (2.0%, bezogen auf $V(CO)_6$). Daneben wurden noch weitere metallorganische Verbindungen isoliert, die nicht näher charakterisiert wurden. $C_6Ph_6V(CO)_3$ kristallisiert aus Benzol/Hexan-Gemischen in Form von langen, verfilzten, olivgrünen Nadeln. Die Verbindung ist im festen Zustand wenig luftempfindlich. Bei längerer Belichtung durch Tageslicht zersetzt sie sich unter Bildung von Hexaphenylbenzol und Graufärbung. Auch die thermische Zersetzung des Komplexes führt zu Hexaphenylbenzol. Für diesen Komplex der Symmetrie C_{3v} findet man erwartungsgemäss 2 IR-aktive $\nu(CO)$ -Schwingungen der Rassen A_1 und E bei 1975 und 1923 cm^{-1} (in THF). Das kryoskopisch in Dioxan gemessene Molekulargewicht entspricht dem monomeren Formelgewicht (ber. 669, gef. 647). Bei Ermittlung des magnetischen Momentes mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie [6] ergibt sich der zu erwartende Paramagnetismus eines ungepaarten Elektrons.

Die Bildungsweise des Komplexes ist wohl so zu deuten, dass im Hexacarbonylvanadium über nicht fassbare Zwischenstufen schrittweise drei CO-Gruppen durch Acetylen-Moleküle ersetzt werden und diese in der Koordinationssphäre des Metallatoms π 1 dem aromatischen System trimerisieren. (Bei der direkten Umsetzung von Hexaphenylbenzol mit Hexacarbonylvanadium entstand grundsätzlich das Disproportionierungsprodukt $[C_6Ph_6V(CO)_4] - [V(CO)_6]$).

Experimentelles

Eine Lösung von 27.0 g (152 mmol) Diphenylacetylen und 16.5 g (76 mmol) $V(CO)_6$ in einem Liter n-Hexan wurde bei 40°C drei Stunden unter Licht- und Luftausschluss gerührt. Nach Filtration der schwerlöslichen Reaktionsprodukte wurde der dunkelbraune Rückstand getrocknet und mit Benzol ausgewaschen. Zurück blieb farbloses Hexaphenylbenzol (10.4 g entspr. 39% d.Th.), welches durch Schmelzpunkt, IR-Spektrum und Elementaranalyse identifiziert wurde. Die abfiltrierte dunkelbraune Benzol-Lösung wurde chromatographisch aufgearbeitet (Säule von 1.2 m Länge und 3 cm Durchmesser, neutrales Aluminiumoxid). Mit ca. 400 ml Benzol konnte als erste Verbindung die Titelsubstanz abgetrennt werden. (Anschliessend eluierten mit Benzol/Äther-Gemischen und Essigsäureethylester Spuren einer blauen sowie grössere Mengen einer weiteren braungefärbten metallorganischen Verbindung. Diese wurden nicht näher identifiziert). Tricarbonylhexaphenylbenzol-vanadium wurde aus Benzol/Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 0.9 g (1.3 mmol), 2.0 % d.Th. Analysen: Gef. C, 82.52; H, 5.19; V, 7.57. $C_{45}H_{30}O_3V$ ber., C, 80.72; H, 4.48; V, 7.62%. Die Verbindung ist gut löslich in Benzol, $CHCl_3$, Dioxan, THF, wenig löslich in Hexan und Diethylether.

Dank

Für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- 1 F. Calderazzo, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1207.
- 2 F. Calderazzo, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 223.
- 3 F. Calderazzo, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 429.
- 4 W. Hübel und C. Hoogzand, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 103.
- 5 W. Hübel und R. Merényi, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 213.
- 6 H.P. Fritz und K.-E. Schwarzhaus, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 208.