

Journal of Organometallic Chemistry, 131 (1977) 273–283
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DARSTELLUNG RINGSUBSTITUIERTER TETRACARBONYL(CYCLOPENTADIENYL)VANADIUM-KOMPLEXE AUS HEXACARBONYLVANADIUM UND PENTAFULVENEN

K. HOFFMANN und E. WEISS *

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D2 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 7. Oktober 1976)

Summary

The thermal reaction of hexacarbonylvanadium with several pentafulvenes is described.

6-Alkyl substituted fulvenes with a hydrogen atom in the α -position yield in all cases the hitherto unknown tetracarbonyl(alkenylcyclopentadienyl)vanadium complexes. The unsubstituted fulvene reacts to form tetracarbonyl(methylcyclopentadienyl)vanadium. A further alkyl derivative, tetracarbonyl(ethylcyclopentadienyl)vanadium, is synthesized by the reaction of hexacarbonylvanadium and ethylcyclopentadiene.

The product of the reaction with diphenylfulvene (DPF) has the general composition $(DPF)_2V(CO)_4$; its structure, however, is still unknown. The compounds are identified by IR and 1H NMR spectroscopy and in most cases by elementary analysis and mass spectroscopy.

Zusammenfassung

Die thermische Reaktion von Hexacarbonylvanadium mit verschiedenen Pentafulvenen wird beschrieben.

6-Alkylsubstituierte Fulvene mit einem H-Atom in α -Stellung ergeben ausschliesslich die bisher unbekanntenen Tetracarbonyl(alkenyl-cyclopentadienyl)vanadium-Komplexe.

Unsubstituiertes Fulven reagiert unter Bildung von Tetracarbonyl(methylcyclopentadienyl)vanadium. Als weiteres Alkyl-Derivat wurde Tetracarbonyl(ethylcyclopentadienyl)vanadium aus Hexacarbonylvanadium und Ethylcyclopentadien synthetisiert.

Das Produkt der Umsetzung mit Diphenylfulven (DPF) hat die Bruttozusammensetzung $(DPF)_2V(CO)_4$; seine Struktur ist jedoch noch unbekannt. Die Verbindungen wurden durch IR- und 1H -NMR-Spektren sowie in den meisten Fällen durch Elementaranalysen und Massenspektren identifiziert.

Einleitung

In den vergangenen Jahren wurde eine Reihe von Komplexen aus Metallcarbonylen und Pentafulvenen dargestellt [1—3]. Dabei entstehen ausser Mono-, Di- und Triolefin-Komplexen auch substituierte Cyclopentadienyl-Metallcarbonyl-Verbindungen. Wenig untersucht wurde das Reaktionsverhalten von Hexacarbonylvanadium; so ist bisher nur ein Komplex mit Azulen bekannt [4]. Ziel der Untersuchungen war daher die Klärung des Reaktionsverlaufs von Hexacarbonylvanadium mit einfachen Pentafulvenen.

Darstellung und Eigenschaften von Tetracarbonyl(alkenyl-cyclopentadienyl)-vanadium-Komplexen

Setzt man 6-Alkyl-, 6,6'-Dialkyl- und 6,6'-Alkylarylpentafulvene mit Hexacarbonylvanadium thermisch um, so entstehen in allen Fällen Tetracarbonyl(alkenyl-cyclopentadienyl)vanadium-Komplexe (Ausbeuten 17—97%). Damit bietet sich eine elegante Methode zur Synthese dieser bisher noch nicht beschriebenen Verbindungsklasse an. Die Verbindungen (s. Fig. 1 und Tab. 1) sind intensiv rotorange gefärbt, bis auf eine bei Raumtemperatur fest und kristallin und auf Grund von NMR-Messungen erwartungsgemäss diamagnetisch. Sie sind gut löslich in organischen Solvenzien, zersetzen sich jedoch in Lösung bereits bei Anwesenheit von Spuren Sauerstoff, teilweise auch bei längerer Einwirkung

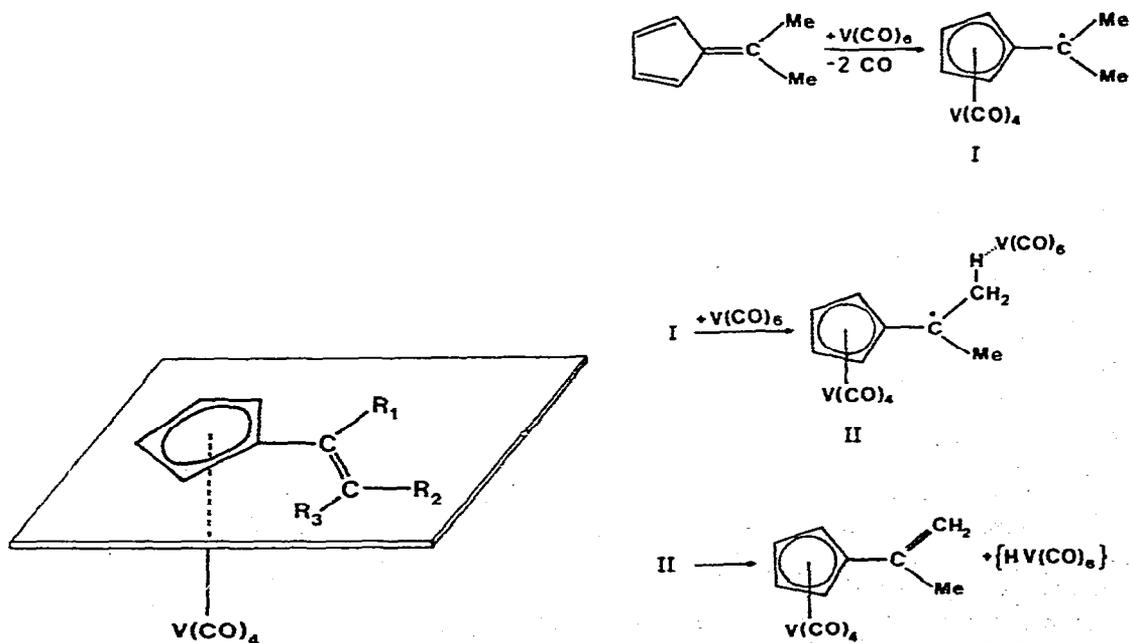


Fig. 1. Tetracarbonyl(alkenyl-cyclopentadienyl)vanadium-Komplexe.

Fig. 2. Bildung von Tetracarbonyl(alkenyl-cyclopentadienyl)vanadium-Komplexen.

TABELLE 1

TETRACARBONYL(ALKENYL-CYCLOPENTADIENYL)VANADIUM-KOMPLEXE

R_1^a	R_2^a	R_3^a		Alkenyl
H	H	H	A	Ethenyl
CH ₃	H	H	B	Propen-2-yl
CH ₃	H	CH ₃	C	2-Buten-2-yl
C ₂ H ₅	H	CH ₃	D	3-Penten-3-yl
C ₆ H ₅	H	H	E	1-Phenyl-ethen-1-yl
H	-(CH ₂) ₄ -		F	1-Cyclohexen-1-yl

^a Siehe Fig. 1.

von Tageslicht. Durch Jod werden alle Carbonylgruppen abgespalten.

Während bei der Umsetzung von Octacarbonyldicobalt mit Alkylfulvenen stets äquimolare Gemische von Disproportionierungsprodukten entstehen, für deren Bildung ein Hydrid-Transfer während des Übergangszustands vorgeschlagen wird [5], fallen bei der Reaktion von Hexacarbonylvanadium (ebenfalls ein Carbonyl eines Übergangselements mit ungerader Elektronenzahl) mit 6-alkylsubstituierten (Penta)fulvenen nur dehydrierte Komplexe an.

Zu diskutieren ist ein radikalischer Mechanismus, der gut mit dem Paramagnetismus des Carbonyls vereinbar ist (Fig. 2). Der im letzten Reaktionsschritt entstehende Carbonylwasserstoff zerfällt sofort in Carbonyl und Wasserstoff. Die Bildung von Wasserstoff muss angenommen werden, da beispielsweise bei der in Fig. 2 angeführten Umsetzung im Verhältnis 1 : 1 in 97%iger Ausbeute Tetracarbonyl(1-propen-2-yl-cyclopentadienyl)vanadium entsteht; eine Hydrierung nicht umgesetzten Fulvens ist daher auszuschliessen. Ferner spricht für den oben vorgeschlagenen Mechanismus, dass bei allen Reaktionen eine Gasmenge frei wird, die ungefähr drei Äquivalenten Gas (2 CO + 1/2 H₂) entspricht. Interessant ist die Tatsache, dass bei allen Fulvenen mit zwei verschiedenen Alkylgruppen am C(6)-Atom die Dehydrierung stets am längeren Rest stattfindet.

Darstellung von Tetracarbonyl(alkyl-cyclopentadienyl)vanadium-Komplexen

Pentafulvene, die in α -Stellung zum C(6)-Atom kein H-Atom besitzen, können auf Grund dieser Tatsache keine Tetracarbonyl(alkenyl-cyclopentadienyl)vanadium-Komplexe bilden. Als geeignete Liganden dieser Art boten sich das unsubstituierte Fulven und 6,6'-Diphenylfulven (DPF) an.

Die Schwierigkeit bei Verwendung des unsubstituierten Fulvens beruht auf dessen Darstellung. Es ist in reiner Form instabil und nur in Lösung bei tiefen Temperaturen ohne wesentliche Zersetzung zu handhaben. Als geeigneteste Synthese stellte sich die Methode von Hafner [6] heraus. Es fällt dabei mit Methyljodid verunreinigt in etherischer Lösung an und muss durch fraktionierte Destillation bei tiefen Temperaturen unter Zusatz von Schlepfern (inerten Kohlenwasserstoffen mit geeigneten Siedepunkten) von Methyljodid und Ether befreit werden, da beide Stoffe mit Hexacarbonylvanadium reagieren. Bei der Reaktion mit Hexacarbonylvanadium konnte als einziges Reaktionsprodukt Tetracarbonyl(methyl-cyclopentadienyl)vanadium isoliert werden, über das bereits früher kurz berichtet worden ist [7]. Die Ausbeute von 51% sowie die

Tatsache, dass Kohlenwasserstoffe relativ schlechte Wasserstoffdonatoren darstellen, legen die Vermutung nahe, dass der Wasserstoff für die Hydrierung der Seitenkette aus nicht umgesetztem Fulven stammt.

Da bisher über die Synthese von alkylsubstituierten Cyclopentadienyl-vanadiumcarbonyl-Verbindungen nur sehr oberflächlich berichtet worden ist [7–9], wurde versucht, weitere neue Darstellungsmöglichkeiten zu erschliessen. In Analogie zu dem von Schneider für das unsubstituierte Cyclopentadien beschriebenen Verfahren [10] führt die Umsetzung von Ethylcyclopentadien mit Hexacarbonylvanadium in 34%iger Ausbeute zu Tetracarbonyl(ethyl-cyclopentadienyl)vanadium.

Bei der Umsetzung des Diphenylfulvens mit Hexacarbonylvanadium konnten keine definierten Vanadium-Verbindungen isoliert werden; aus n-Hexan wurden mikrokristalline rotbraune Niederschläge erhalten, die sich auch säulenchromatographisch nicht weiter zerlegen liessen. Nach Elementaranalysen, IR-Spektren und magnetischen Messungen handelt es sich um einen Komplex mit einer η -Cyclopentadienyl-V(CO)₄-Einheit. Kryoskopische Molmassenbestimmung und Analysen sprechen für eine Verbindung der Bruttozusammensetzung (DPF)₂V(CO)₄.

IR-Spektren

Hexacarbonylvanadium reagiert mit Pentafulvenen und Cyclopentadien-Derivaten in allen hier untersuchten Fällen unter Bildung von ringsubstituierten Tetracarbonyl(cyclopentadienyl)vanadium-Verbindungen. In Tabelle 2 sind die IR-Absorptionen des Carbonyl-bereichs und der exocyclischen C=C-Doppelbindung aufgelistet.

Überlegungen am Tetracarbonyl(cyclopentadienyl)vanadium ergeben, dass bei der Annahme einer nur geringen Wechselwirkung zwischen dem Cyclopentadienyl-Ring und den Carbonyl-Gruppen über das Metall hinweg diese die lokale Symmetrie C_{4v} besitzen. Auf Grund von gruppentheoretischen Überlegungen

TABELLE 2
IR-SPEKTREN

(Ligand)V(CO) ₄		Wellenzahl (cm ⁻¹) ^a	Phase
[C(H)=CH ₂]Cp	A	2028 (1957) 1933	n-Hexan
[C(H)=CH ₂]Cp	A	2022 (1954) 1900 1629	KBr
[C(Me)=CH ₂]Cp	B	2035 (1951) 1934	n-Hexan
[C(Me)=CH ₂]Cp	B	2022 (1951) 1920 1628	KBr
[C(Me)=C(H)Me]Cp	C	2025 (1952.5) 1929	n-Hexan
[C(Me)=C(H)Me]Cp	C	2022 (1950) 1905 1630	KBr
[C(Ph)=CH ₂]Cp	E	2028 (1951) 1931	n-Hexan
[C(Ph)=CH ₂]Cp	E	2030 1940 1928 1900 1620	KBr
[C(CH ₂) ₄ =CH]Cp	F	2027 (1952.5) 1930	n-Hexan
[C(CH ₂) ₄ =CH]Cp	F	2020 (1950) 1905 1628	KBr
MeCp		2027 (1948) 1930	n-Hexan
MeCp		2022 (1958) 1899	KBr
EtCp		2030 (1948) 1929	n-Hexan
(DPF) ₂		2030 1952 1930 1914	n-Hexan
(DPF) ₂		2019 1947 1905	KBr

^a Gemessen auf Perkin-Elmer PE 225, PE 325, PE 337 und PE 377.

sollten daher zwei C—O-Valenzschwingungen zu beobachten sein, die den Rassen A_1 und E angehören; die Schwingung der Rasse B_2 ist nur Raman-aktiv. Im Feststoff-Spektrum wird durch Kristallfeld-Wechselwirkungen auch die "verbotene" B_2 -Bande IR-aktiv; die Wechselwirkung ist jedoch nicht stark genug, um alle vier C—O-Valenzschwingungen im IR-Spektrum zu aktivieren, was an einer Aufspaltung der E -Schwingung ersichtlich wäre.

Acetyl-substituiertes $CpV(CO)_4$ hat nach IR-spektroskopischen Untersuchungen von King et al. [11] auch in Lösung nicht mehr die volle lokale Symmetrie C_{4v} . Daher erscheint zusätzlich die symmetrieverbotene B_1 -Bande bei 1960 cm^{-1} ; auch eine Verbreiterung der E -Schwingung, die in CS_2 eine Schulter zeigt, wird beobachtet. Sehr viel schwächer ausgeprägt sind die an den hier untersuchten Komplexen festgestellten Effekte: die in Tab. 2 in Klammern angegebenen Wellenzahlen sind den sehr intensitätsschwachen Absorptionen der B_1 -Schwingungen zuzuordnen; eine Bandenverbreiterung der E -Rasse gegenüber dem unsubstituierten $CpV(CO)_4$ wird jedoch nicht beobachtet.

Eine Ausnahme bildet das bei der Reaktion von $V(CO)_6$ und Diphenylfulven erhaltene Produkt der Bruttozusammensetzung $(DPF)_2V(CO)_4$. An Hand der Bandenlagen der Carbonylschwingungen scheint im Molekül eine $CpV(CO)_4$ -Einheit vorzuliegen, die derart substituiert sein muss, dass die lokale Symmetrie C_{4v} nicht mehr für den Carbonylbereich aufrechterhalten wird. Dadurch werden alle vier Banden beobachtet.

1H -NMR-Spektren

NMR-spektroskopisch untersucht wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen sowie das Methyl- und Ethyl-Derivat des Tetracarbonyl(cyclopentadienyl)vanadiums. Bei den NMR-Spektren lassen sich die Protonenresonanzen des Rings und der Seitenkette getrennt betrachten. Wie eine genaue Analyse des 100 MHz-Spektrums von Verbindung C (Tab. 3) und auch qualitativ alle ande-

TABELLE 3

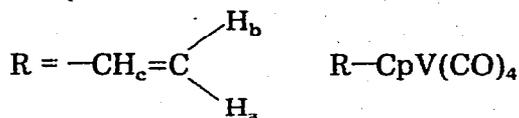
1H -NMR-SPEKTREN

R— $CpV(CO)_4$		Resonanzen δ (ppm) ^a
—C(H)=CH ₂	A	6.22(q) 5.50(d) 5.22(d) 5.04(d) 4.91(t) 4.59(t)
—C(Me)=CH ₂	B	4.85(m) 4.59(t) 4.30(t) 1.54(q)
—C(Me)=C(H)Me ^b	C	5.41(q) 4.56(t) 4.20(t) 1.43(s) 1.35(d)
—C(Et)=C(H)Me	D	5.80(q) 5.02(t) 4.68(t) 2.27(q) 1.73(d) 1.15(t)
—C(Ph)=CH ₂	E	7.24(s) 5.28(s) 5.03(s) 4.76(t) 4.32(t)
—C(CH ₂) ₄ =CH	F	5.67(m) 4.65(t) 4.27(t) 1.83(m) 1.41(m)
—CH ₃		4.80(t) 4.72(t) 1.95(s)
—C ₂ H ₅ ^c		4.43(t) 4.37(t) 1.90(q) 0.83(t)

^a Lösungsmittel: C_6D_6 ; externer Standard: CF_3COOH , bezogen auf $\delta = 0$ ppm ($\delta(CF_3COOH)$ 10.88 ppm); Messtemperatur: $30^\circ C$; Messfrequenz: 60 MHz (Varian HA-60). ^b Messfrequenz: 100 MHz (Varian HA-100); interner Standard: TMS ($\delta = 0$ ppm). ^c Messfrequenz: 60 MHz (Varian EM-360); interner Standard: TMS ($\delta = 0$ ppm).

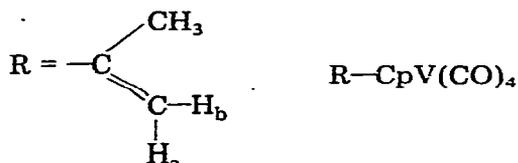
ren Verbindungen zeigen, stellen die Ring-Protonen in Näherung ein $AA'XX'$ -System dar, das ein scheinbar einfaches Spektrum mit zwei Triplets ergibt, wie es auch beim Furan beobachtet wird. Ausser bei der Verbindung C werden nur die Schwerpunkte der Triplets angegeben, da die 60 MHz-Spektren keine genauere Linienzuordnung erlauben. Die Spektrenmuster der Seitenkette bestätigen in allen Fällen die angenommene Struktur. In Tabelle 3 sind die Resonanzen aller Verbindungen aufgelistet.

Tetracarbonyl(ethenyl-cyclopentadienyl)vanadium (A).



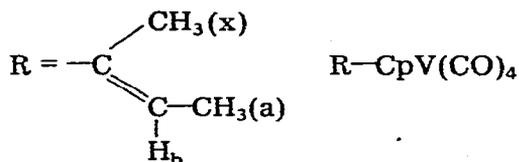
Die Vinylgruppe (ABC -System) zeigt für H_c ein "Quartett" (2 Dubletts mit Schwerpunkt bei δ 6.22 ppm) und für H_a und H_b drei schlecht aufgelöste Dubletts (δ 5.50, 5.22 und 5.04 ppm; Protonenverhältnis 0.5 : 1 : 0.5). Zwei scheinbare Triplets bei δ 4.91 und 4.59 ppm (4 Protonen) repräsentieren die Cyclopentadienyl-Protonen.

Tetracarbonyl(propen-2-yl-cyclopentadienyl)vanadium (B).



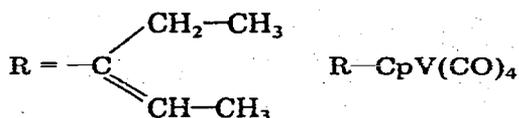
Bei δ 1.54 ppm (3 Protonen) erscheint das Methylsignal als "Quartett" (2 Dubletts) durch Kopplung mit den Protonen H_a und H_b , deren Resonanzen bei δ 4.85 und 4.59 ppm liegen. Letztgenanntes Signal fällt mit einem der Triplets der vier Cyclopentadienylprotonen (δ 4.59 und 4.30 ppm) zusammen, wie die Protonenverhältnisse zeigen.

Tetracarbonyl(2-buten-2-yl-cyclopentadienyl)vanadium (C).



Das 100 MHz-Spektrum gestattet die Zuordnung aller 10 Linien der scheinbaren Triplets des $AA'XX'$ -Systems bei δ 4.56 und 4.20 ppm. Für das Spinsystem (Fig. 3) ergeben sich die Kopplungskonstanten J_a 4.6 Hz, J 3.2 Hz, J_x -1.3 Hz, J 0.9 Hz. Bei δ 5.41 ppm erscheint ein Quartett (Proton H_b , J 6.9 Hz); das Singulett bei δ 1.43 (x) und das Dublett bei δ 1.35 (a) stammen von den zwei Methylgruppen.

Tetracarbonyl(3-penten-3-yl-cyclopentadienyl)vanadium (D)



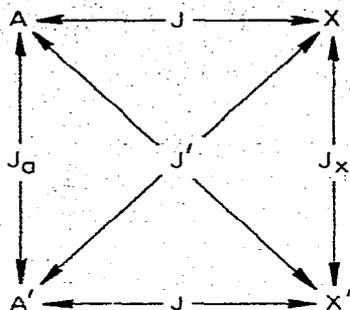
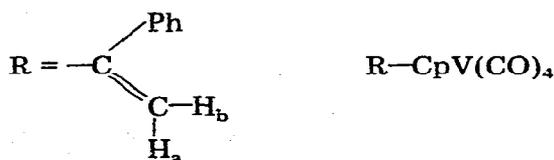


Fig. 3. Kopplungskonstanten für ein $AA'XX'$ -System.

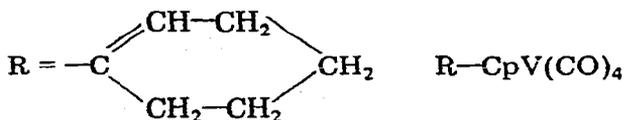
Das Spektrum zeigt für das olefinische Proton ein Quartett (J 6.6 Hz) bei δ 5.80 ppm und für die Methylenprotonen ein Quartett (J 7 Hz) bei δ 2.27 ppm. Das Methylsignal der Ethylgruppe erscheint als Triplet bei δ 1.15 ppm; das Dublett bei δ 1.73 ppm stammt von der anderen Methylgruppe. Bei δ 4.68 und 5.02 ppm erscheinen die scheinbaren Triplets der Cyclopentadienylprotonen.

Tetracarbonyl(1-phenyl-ethen-1-yl-cyclopentadienyl)vanadium (E).



Beobachtet werden neben den zwei Triplets für die Cyclopentadienyl-Protonen bei δ 4.76 und 4.32 ppm ein Singulett bei δ 7.24 ppm (5 Phenylprotonen) und zwei scheinbare Singulets bei δ 5.28 und 5.03 ppm (2 Protonen H_a und H_b).

Tetracarbonyl(1-cyclohexen-1-yl-cyclopentadienyl)vanadium (F).



Wegen paramagnetischer Verunreinigung ist die Qualität des Spektrums nicht befriedigend. Bei δ 5.67 ppm erscheint für das olefinische Proton ein Multiplett (oder schlecht aufgelöstes Quartett). Neben den typischen Triplets der Cyclopentadienyl-Protonen bei δ 4.65 und 4.27 ppm erscheinen bei δ 1.83 und 1.41 ppm zwei Multipletts, die von den verschiedenen Methylenprotonen herrühren.

Tetracarbonyl(methyl-cyclopentadienyl)vanadium.



Ausser den beiden scheinbaren Triplets (4 Protonen) bei 4.80 und 4.72 ppm erscheint ein Singulett bei δ 1.95 ppm (3 Methylprotonen).

Tetracarbonyl(ethyl-cyclopentadienyl)vanadium.



Neben den zwei Triplets der vier Cyclopentadienyl-Protonen bei 4.43 und 4.37

ppm erscheinen das Quartett der Methylenprotonen bei δ 1.90 ppm und das Triplet der Methylgruppe bei δ 0.83 ppm (J 7.6 Hz).

Massenspektren

Massenspektroskopische Untersuchungen der Carbonylvanadium-Komplexe wurden in erster Linie zur exakten Bestimmung des Molekulargewichts herangezogen, da, wie andere Untersuchungen [12] zeigen, bei Organovanadium-Verbindungen die Zerfallsmöglichkeiten vielfältig sind und damit der Versuch, auf massenspektroskopischem Wege Konstitutionsbeweise zu führen, sehr erschwert ist.

In Analogie zu Tricarbonyl(cycloheptatrienyl)vanadium-Komplexen [12] konnten jedoch den intensivsten Peaks sehr wahrscheinlich auftretende Fragment-Ionen zugeordnet werden; in allen Fällen wurde der Molekülpeak und die sukzessiv erfolgende Abspaltung der vier Carbonyl-Gruppen beobachtet.

Der weitere Zerfall der Metall-Ligand-Fragment-Ionen erfolgt unter Verlust von H-Atomen, H_2 -Molekülen und C_2H_2 -Einheiten, wobei eine ganze Reihe von Umlagerungen des Ligandengerüsts auftreten. Die ausführlichen Ergebnisse sind in [13] enthalten.

Experimentelles

Wegen der grossen Reaktivität des Hexacarbonylvanadiums wurden die Reaktionen thermisch in unpolaren und inerten Lösungsmitteln (n-Pentan, n-Hexan) unter Lichtausschluss bei 35–42°C durchgeführt. Die Umsetzung wurde abgebrochen, wenn ungefähr zwei bis drei CO substituiert worden waren. Dabei trat eine Farbänderung von gelborange nach tiefrot auf. Nach Abfiltrieren von fein verteiltem Vanadium wurden die Ansätze eingedampft, von nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen im Vakuum (10^{-3} Torr) befreit und aus n-Hexan oder n-Pentan bei tiefen Temperaturen (–28°C, –78°C) kristallisiert bzw. im Vakuum (10^{-3} Torr) sublimiert.

Tetracarbonyl(alkenyl-cyclopentadienyl)vanadium-Komplexe

Folgende Pentafulvene kamen zum Einsatz: 6-Methylfulven (A), 6,6'-Dimethylfulven (B), 6-Methyl-6-ethylfulven (C), 6,6'-Diethylfulven (D), 6-Methyl-

TABELLE 4

DATEN DER TETRACARBONYL(ALKENYL-CYCLOPENTADIENYL)VANADIUM-KOMPLEXE

Verbindung	Ligand Fulven	Menge Ligand g (mMol)	Menge Carbonyl g (mMol)	Gasmenge (ml)	Reakt. Zeit (h)	Krist. Temp. (°C)	Subl. Temp. (°C/ 10^{-3} Torr)
A	$C_{11}H_7O_4V$ Methyl	1.26(14)	3(14)	620	20	–78	25
B	$C_{12}H_9O_4V$ Dimethyl	1.0(9.4)	2.1(9.5)	550	12	–28	35
C	$C_{13}H_{11}O_4V$ Methylethyl	2.0(16.5)	2.0(9.1)	530	20	–78	40–60
D	$C_{14}H_{13}O_4V$ Diethyl	1.34(10)	2.1(9.5)	700	18		80–100
E	$C_{17}H_{11}O_4V$ Methylphenyl	1.78(10.6)	2.3(10.6)	620	15	–78	60
F	$C_{15}H_{13}O_4V$ Pentamethylen	0.75(5.1)	1.1(5.1)	420	20	–78	30

6-phenylfulven (E), 6,6'-Pentamethylenfulven (F).

Die erhaltenen Verbindungen sind in Tabelle 1 aufgelistet. In Tabelle 4 sind wichtige Details dieser Komplexe zusammengefasst.

Tetracarbonyl(alkyl-cyclopentadienyl)vanadium-Komplexe

Tetracarbonyl(methyl-cyclopentadienyl)vanadium aus Hexacarbonylvanadium und Pentafulven. (a) Darstellung des Fulvens. Das unsubstituierte Fulven wurde nach Hafner [5] dargestellt. Nach Trocknen über $MgSO_4$ und Destillation liegt das Fulven zusammen mit überschüssigem Methyljodid in Ether gelöst vor. Zur Entfernung des Methyljodids und des Ethers wurde ein Lösungsmittelgemisch aus Cyclopentan (K.P. $49^\circ C$) und 2,2,4-Trimethylpentan (Isooktan) (K.P. $99^\circ C$) hinzugefügt, zwischen deren Siedepunkten der des Fulvens liegt. Die Siedepunkte des Ethers (K.P. $35^\circ C$) und Methyljodids (K.P. $42^\circ C$) liegen unter dem des Cyclopentans.

Danach wurde im Wasserstrahlpumpenvakuum über eine 1 m lange Drehbandkolonne destilliert, wobei der Kolonnenkopf und die Vorlage auf $-70^\circ C$ gekühlt wurden. Der Vorlauf, der den Ether, das Methyljodid und einen Teil des Cyclopentans enthielt, wurde verworfen. Danach wurden das restliche Cyclopentan, das Fulven und zur vollständigen Fulvengewinnung ein Teil des Isooktans überdestilliert. Diese Lösung des Fulvens enthält keine Stoffe, die mit dem sehr empfindlichen $V(CO)_6$ reagieren könnten. Bei Ansätzen von 24.2 g (0.2 mol) Dimethylaminofulven wurden 0.3 bis 0.8 g (2–5% d. Th.) Fulven enthalten. Der Gehalt wurde UV-spektroskopisch bestimmt.

(b) Umsetzung des Fulvens mit $V(CO)_6$. Die auf $-20^\circ C$ gekühlte Lösung des Fulvens (0.38 g; 4.9 mmol) wurde zu einer Lösung von 1.2 g (5.5 mmol) $V(CO)_6$ in 60 ml n-Hexan bei $42^\circ C$ unter Lichtausschluss innerhalb einer Stunde zuge tropft und 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Dabei wurden ca. 400 ml Gas entwickelt. Die Lösungsmittel wurden bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum abgezogen; überschüssiges $V(CO)_6$ war nicht vorhanden. Zurück blieb ein roter Kristallbrei, der in 50 ml Hexan gelöst und filtriert wurde. Übrig bleiben 0.35 g schwarzer Rückstand (feinverteiltes Vanadium). Durch Kristallisation, Einengen und erneute Kristallisation wurden aus dem Filtrat Kristalle erhalten, die durch Massen-, NMR- und IR-Spektrum als $MeCpV(CO)_4$ identifiziert wurden.

Schmelzpkt. ($^\circ C$)	Molmasse		Analysen Gef. (ber.) (%)	Ausbeute g (%)		
	Theor.	Mass. Spekt. Kryosk.			C	H
54	254	254	52.5(52.0)	2.7(2.8)	19.2(20.0)	1.1(68)
82	268	268	53.9(53.7)	3.4(3.4)	18.7(19.0) ^a	2.5(97)
69	282	282	57.4(55.4)	4.1(3.9)	17.4(18.1)	2.0(78)
<20	296					2.4(49)
81.5	330	330	61.5(62.0)	3.5(3.3)	16.5(15.5)	1.7(50)
34	308	308	59.3(58.5)	4.1(4.2)	17.9(16.6)	0.4(26)

^a Gef. O, 23.7; ber. O, 23.9%.

Ausbeute: 600 mg (51% d. Th.) Eigenschaften: orangerote, quaderförmige Kristalle, luftempfindlich, gut löslich in organischen Lösungsmitteln, sublimiert bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum, Smp. 44°C. Gef.: C, 49.8; H, 3.1; V, 20.4. $C_{10}H_7O_4V$ ber.: C, 49.5; H, 2.9; V, 21.0%. Molmasse: 242 (Massenspektrum).

Tetracarbonyl(ethyl-cyclopentadienyl)vanadium aus Ethylcyclopentadien und Hexacarbonylvanadium. Zu einer Lösung von 2 g (9 mmol) $V(CO)_6$ in 80 ml n-Pentan wurden 0.86 g (9 mmol) frisch destilliertes Ethylcyclopentadien (Isomeregemisch) gegeben und 20 h unter Lichtausschluss am Rückfluss gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand bei Raumtemperatur im Hochvakuum an einen mit flüssiger Luft gekühlten Kühlfinger destilliert, das Destillat in 20 ml n-Pentan gelöst und bei $-78^\circ C$ auskristallisiert. Die Kristalle wurden erneut bei $-78^\circ C$ umkristallisiert und mittels NMR- und IR-Spektren als $EtCpV(CO)_4$ identifiziert.

Ausbeute: 800 mg (34% d. Th.). Eigenschaften: orangefarbene Kristalle, sehr luftempfindlich, etwas lichtempfindlich, gut löslich in organischen Lösungsmitteln. Smp.: $19^\circ C$.

Umsetzung von Hexacarbonylvanadium mit Diphenylfulven. Zu einer Lösung von 2.05 g (9.3 mmol) $V(CO)_6$ in 60 ml n-Hexan wurden unter Lichtausschluss bei $42^\circ C$ 2.35 g (10.2 mmol) Diphenylfulven zugegeben, dann wurde der Ansatz 20 h gerührt. Dabei wurden 225 ml Gas (ca. 11 mmol) aufgefangen. Aus dem eingedampften Filtrat des Ansatzes wurden im Ölpumpenvakuum ca. 600 mg nicht umgesetztes $V(CO)_6$ absublimiert. Beim Abkühlen des in n-Hexan gelösten Sublimationsrückstandes wurde ein orangefarbener Rückstand (R) erhalten. Dieser wurde IR-spektroskopisch und NMR-spektroskopisch untersucht. Nach Messungen mit der Gouy-Waage ist die Substanz diamagnetisch. Säulenchromatographisch liess sich der Rückstand (R) nicht in weitere Komponenten zerlegen. Einkristalle konnten jedoch nicht gezüchtet werden. NMR-Messungen verliefen wegen paramagnetischer Verunreinigungen ergebnislos. Die Elementaranalysen entsprechen am ehesten der Summenformel $(DPF)_2V(CO)_4$. Gef.: C, 77.3; H, 4.6; V, 8.7; Molmasse 618 (Kryoskopisch in Benzol). $C_{21}H_{14}O_4V$ ber.: C, 77.0; H, 4.5; V, 8.2%; Molmasse 623.

Ausbeute: 1.9 g (3.0 mmol) $(DPF)_2V(CO)_4$ (60% d. Th.). Eigenschaften: luftempfindliches, orange-farbenes Kristallpulver, mässig löslich in Hexan, gut löslich in Benzol, Toluol, Ether, CS_2 , THF. Zersetzungspunkt: $162^\circ C/0.01$ Torr.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

Literatur

- 1 E. Weiss und W. Hübel, Chem. Ber., 95 (1962) 1186.
- 2 R.C. Kerber und D.J. Ehntholt, Synthesis, (1970) 449.
- 3 U. Behrens und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 96 (1975) 399.
- 4 E.O. Fischer, Abstract of Papers presented at a Symposium on Current Trends in Organometallic Chemistry, Cincinnati, Ohio, June, 1963, p. 66.
- 5 J. Altmann und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., (1964) 5654.

- 6 E. Sturm und K. Hafner, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 862.
- 7 E. Riemschneider, O. Goehring und M. Krüger, *Monatsh. Chem.*, 91 (1960) 305.
- 8 J. Kozikowski, US Patent 2,916,503, 1959.
- 9 T.H. Pearson und J.K. Presswood, US Patent 3,028,404, 1962.
- 10 M. Schneider, Dissertation (Universität Hamburg), 1976.
- 11 J.R. Durig, A.L. Marston, R.B. King und L.W. Houk, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 425.
- 12 J. Müller und B. Mertschenk, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 165.
- 13 K. Hoffmann, Dissertation, Universität Hamburg, 1976.