

METALLCARBONYL-SYNTHESEN

V *. DIE REDUKTIVE HOCHDRUCKCARBONYLIERUNG VON $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NbCl}_4$ ALS EINFACHE UND LEISTUNGSFÄHIGE SYNTHESEMETHODE FÜR $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$. DARSTELLUNG DER ISOTOPENMARKIERTEN DERIVATE $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_{4-n}(\text{}^{13}\text{CO})_n$ UND $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_{4-n}(\text{}^{13}\text{C}^{18}\text{O})_n$

WOLFGANG A. HERRMANN* und HELMUT BIRSACK

Institut für Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31, D-8400 Regensburg 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 12. Oktober 1979)

Summary

The reductive high-pressure carbonylation of tetrachloro(η^5 -cyclopentadienyl)niobium using sodium as reduction agent and Cu/Al mixture as halogen acceptor system cleanly yields tetracarbonyl (η^5 -cyclopentadienyl)niobium which can be synthesized by means of this new procedure on a 35 g-scale, with yields ranging between 89 and 94%. Under photolysis conditions, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ is converted into the solvent complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_3\text{THF}$ which, in turn, incorporates ^{13}CO or $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ under mild conditions to give the labelled derivatives $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_{4-n}(\text{}^{13}\text{CO})_n$ and $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_{4-n}(\text{}^{13}\text{C}^{18}\text{O})_n$, respectively.

Zusammenfassung

Die reduktive Hochdruckcarbonylierung von Tetrachloro(η^5 -cyclopentadienyl)niob (I) mit Natrium als Reduktionsmittel und Cu/Al-Mischung als Halogenakzeptor-System führt in übersichtlicher Reaktion zu Tetracarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)niob (II), das nach diesem neuen Verfahren in 89–94% Ausbeute bequem im 35 g-Massstab synthetisierbar ist. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ (II) ist photochemisch in den Solvenskomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_3\text{THF}$ (III) überführbar, der mit ^{13}CO oder $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ unter Normalbedingungen unter Bildung der isotopenmarkierten Derivate $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_{4-n}(\text{}^{13}\text{CO})_n$ (IV) bzw. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_{4-n}(\text{}^{13}\text{C}^{18}\text{O})_n$ (V) reagiert.

* IV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Unabhängig von der Grösse der Ansätze gestaltet sich die Aufarbeitung der Rohprodukte wie bei der von uns beschriebenen Druckcarbonylierung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbCl}_2$ [7] sehr einfach: Die braunroten Lösungen werden im Vakuum eingedampft, in Benzol-Lösung über Kieselgel filtriert und durch abschliessende Hochvakuum-Sublimation oder Kristallisation nachgereinigt. Die Reinausbeuten liegen bei 40 g-Ansätzen zwischen 88 und 94%, was die Synthese von ca. 35 g $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ (II) in einem einzigen Arbeitsgang ermöglicht. Bei Durchführung der Reaktion in Benzol-Suspension unter sonst gleichen Bedingungen sinken die Produktausbeuten auf ca. 20%, was auf die Abwesenheit eines koordinationsfähigen, die Halogenbrücken des polymeren Metallsubstrats I spaltenden Solvens zurückzuführen ist.

Tetrachloro(η^5 -cyclopentadienyl)niob (I) repräsentiert somit ein vorzügliches Startmaterial für die reduzierende Carbonylierung zu $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ (II). Die im Vergleich zu $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbCl}_2$ nochmals drastisch erhöhte Ausbeute an Carbonylierungsprodukt II ist darauf zurückzuführen, dass hier die Notwendigkeit zur Abspaltung eines Cyclopentadienyl-Liganden von der Ausgangsverbindung und/oder metallhaltigen Zwischenstufen, wie z.B. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})\text{Cl}^*$, entfällt und die Gesamtreaktion somit einen noch übersichtlicheren Verlauf nehmen kann. In Serienversuchen unter stark modifizierten Reaktionsbedingungen überprüfen wir derzeit die Übertragbarkeit der Synthese von II auf die homologen Tantal-Verbindungen.

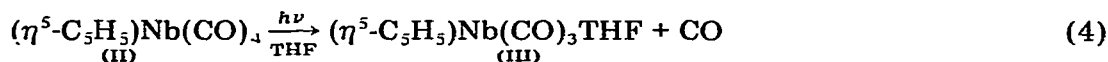
B. Synthese der isotoopenmarkierten Carbonylniob-Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_{4-n}(\text{}^{13}\text{CO})_n$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_{4-n}(\text{}^{13}\text{C}^{18}\text{O})_n$

Bei der Reinigung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ (II) durch Kristallisation war aufgefallen, dass sich aus Hexan-Lösungen von II trotz sorgfältigen Ausschlusses von Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren stets geringe Mengen eines braunen amorphen Niederschlags abscheiden. Diese bereits im Arbeitskreis Fischer gemachte Beobachtung [11] veranlasste uns zur genaueren Untersuchung der Photochemie des Halbsandwich-Komplexes II, da für die Bildung derartiger Produkte nur mehr die Einwirkung von diffusem Tageslicht verantwortlich gemacht werden konnte. Durch Photolyse von II (Hexan-Lösung) im Sonnenlicht bei $+18^\circ\text{C}$ gelang uns schliesslich die Synthese von kristallinem $\eta^2(\mu_3\text{-Cu}_2\text{O})$ -Carbonyl-tris[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)niob] (3Nb-Nb), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Nb}_3(\text{CO})_7$, einer tiefschwarzen, thermisch bis 100°C stabilen, nicht chromatographierbaren Verbindung, die einer Kristallstrukturbestimmung zufolge das neuartige Strukturcharakteristikum eines $\eta^2(\mu_3\text{-Cu}_2\text{O})$ -Carbonylliganden aufweist [7,1].

Obwohl über Photoreaktionen von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ (II) in Gegenwart von Phosphinen [13], Acetylenen [14–19] sowie Diolefinen [20] mehrfach berichtet worden ist, sind bisher kaum Informationen über die Photochemie von II in koordinationsfähigen Lösungsmitteln verfügbar, und gerade hierbei konnten in letzter Zeit vergleichbare Metallcarbonyl-Systeme in mehrkernige Derivate mit ungewöhnlichen Struktureigenschaften überführt werden [21].

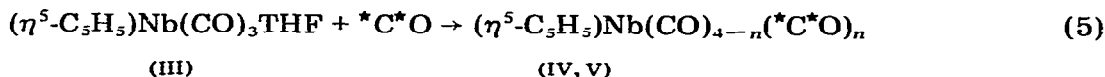
* Zwischenzeitlich wurden $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ sowie das bei der Druckcarbonylierung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbCl}_2$ als Nebenprodukt auftretende $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})\text{Cl}$ auch röntgenstrukturanalytisch charakterisiert [12].

Bestrahlung einer Tetrahydrofuran-Lösung von II mit dem Licht einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Duran-Filter) führt bei Temperaturen unterhalb von +25°C unter Gasentwicklung rasch zur Bildung einer tiefgrünen Lösung, deren Infrarot-Spektrum im $\nu(\text{CO})$ -Bereich zwei neue Banden bei 1961 (st-sst) und 1840 cm^{-1} (sst) aufweist. Mit verdünnten Lösungen (ca. 1 g $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Nb}(\text{CO})_4$ in 230 ml THF; 0°C; Tauchlampenapparatur [22]) kann II nahezu quantitativ in den neuen Komplex III überführt werden, den wir in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Caulton et al. [23] als Solvenskomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Nb}(\text{CO})_3\text{THF}$ formulieren (Gl. 4):



Beim Versuch, den Komplex III durch Abdampfen des Lösungsmittels bei 0°C in Substanz zu isolieren, verbleibt zwar ein grüner, pulveriger Rückstand, dessen IR-Spektrum (KBr) jedoch auch die Anwesenheit wechselnder Mengen des Startmaterials II nachweist. Eine Reinisolierung von III gelang bisher nicht.

Da die Bandenzuordnung in den IR-Spektren von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Nb}_3(\text{CO})_7$ hochangereicherte ^{13}CO - sowie $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ -markierte Derivate von II erforderte, erschien die Reaktion des Solvenskomplexes III mit ^{13}CO bzw. $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ als geeignete Methode zur Darstellung von Verbindungen des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Nb}(\text{CO})_3(^*\text{C}^*\text{O})$ im 3–5 g-Massstab. Hierzu wurde II in einem Photoreaktor mit fallendem Flüssigkeitsfilm bei 16–22°C in III übergeführt und anschliessend nach Gl. 5 mit den Markierungsgasen ^{13}CO bzw. $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur im Vakuum umgesetzt, wobei sich die ursprünglich tiefgrüne Lösung allmählich wieder nach orangerot aufhellt. In den Reaktionsprodukten IV (^{13}CO) bzw. V ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}$) wurden massenspektroskopisch Anreicherungsgrade



gefunden, die nicht nur für die erwarteten monosubstituierten Anteile $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Nb}(\text{CO})_3(^*\text{C}^*\text{O})$ weit über den nach Gl. 5 theoretisch möglichen Wert von 25% hinausgehen (Tab. 1 und Fig. 1), sondern darüberhinaus die Anwesenheit beträchtlicher Mengen der mehrfach substituierten Derivate $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Nb}$ -

TABELLE 1

AUSZUG AUS DEN INFRAROTSPEKTREN ($\nu(\text{CO})$ -FREQUENZEN; cm^{-1}) VON TETRACARBONYL- $(\eta^5\text{-CYCLOPENTADIENYL})\text{NiO}$ (II) UND SEINER ISOTOPENMARKIERTEN DERIVATE IV UND V^a

	$\nu(^{12}\text{C}^{16}\text{O})$		$\nu(^{13}\text{C}^{16}\text{O})$		$\nu(^{13}\text{C}^{18}\text{O})$		
II ^b	2029m	1933sst		1901ss			
II ^c	2028st	1921sst		1903ss			
IV ^b	2033	1937	2024	1905			
IV ^d	2030	1931	2021	1898			
V ^b	2031	1937	2017	1902	2000	1991	1872
					1861	1847	

^a Beckman-Spektrometer IR 4240 mit Datenkoppler A-4060; Reproduzierbarkeit $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. ^b n-Hexan.

^c Benzol. ^d CCl_4 .

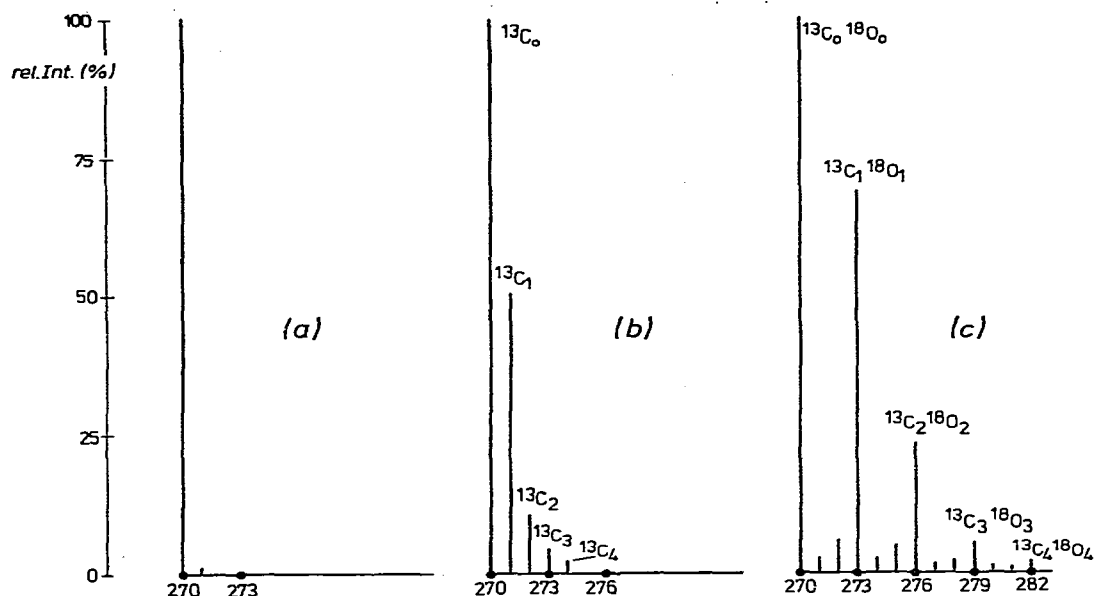


Fig. 1. Isotopenkorrigierte Strichdiagramme der Molekülpeaks von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ (a), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_{4-n}({}^{13}\text{C})_n$ (b) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_{4-n}({}^{13}\text{C}^{18}\text{O})_n$ (c).

$(\text{CO})_{4-n}({}^*\text{C}^*\text{O})_n$ ($n = 2, 3$ bzw. 4) nachweisen. Ähnliche Anreicherungsdaten haben wir auch für das nach dem prinzipiell gleichen Verfahren synthetisierte Isotopengemisch $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_{3-n}({}^{13}\text{C})_n$ ($n = 0, 1, \dots, 3$) gefunden ($36\text{--}41\%$ ${}^{13}\text{C}_1$, $16\text{--}17\%$ ${}^{13}\text{C}_2$, $4\text{--}5\%$ ${}^{13}\text{C}_3$) [24]. Da das Stammcarbonyl $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ unter Ausschluss von Licht erwiesenermaßen keinen CO-Austausch zulässt [25], müssen für die ungewöhnlich hohen Anreicherungsgrade von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_{3-n}({}^{13}\text{C})_n$ sowie der hier beschriebenen isotopenmar-

TABELLE 2

ISOTOPENVERTEILUNG IN $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_{4-n}({}^*\text{C}^*\text{O})_n$ ^a

Verbindung	Markierung (n)	Anreicherung (%)
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_{4-n}({}^{13}\text{C})_n$ (IV) ^b	${}^{13}\text{C}_0$	61.0 ± 1.0
	${}^{13}\text{C}_1$	29.8 ± 0.7
	${}^{13}\text{C}_2$	6.0 ± 0.4
	${}^{13}\text{C}_3$	2.3 ± 0.1
	${}^{13}\text{C}_4$	0.9 ± 0.1
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_{4-n}({}^{13}\text{C}^{18}\text{O})_n$ (V) ^c	${}^{13}\text{C}_0\text{ }^{18}\text{O}_0$	46.0 ± 0.8
	${}^{13}\text{C}_1\text{ }^{18}\text{O}_1$	31.6 ± 0.5
	${}^{13}\text{C}_2\text{ }^{18}\text{O}_2$	10.6 ± 0.3
	${}^{13}\text{C}_3\text{ }^{18}\text{O}_3$	2.6 ± 0.2
	${}^{13}\text{C}_4\text{ }^{18}\text{O}_4$	0.5 ± 0.2

^a Massenspektroskopisch; Varian MAT CH5; Mittelwerte aus jeweils 8 Messungen bei 12 und 70 eV; Aufnahmebedingungen: 0.3 mA ; $T_{\text{Q}} = 80\text{--}120^\circ\text{C}$; $T_{\text{E}} 15^\circ\text{C}$; Direkteinlass; 8×10^{-6} Torr. Die angegebene Werte sind gegen den ${}^{13}\text{C}$ -Anteil der C_5H_5 -Gruppen korrigiert; vgl. hierzu Ref. 27. ^b Markierungsgrad bzgl. Gesamt-CO: 13.1% ${}^{13}\text{C}$. ^c 8.7% gemischtmarkierte Anteile; Markierungsgrade bzgl. Gesamt-CO: 17.2% ${}^{13}\text{C}$, 18.7% ${}^{18}\text{O}$.

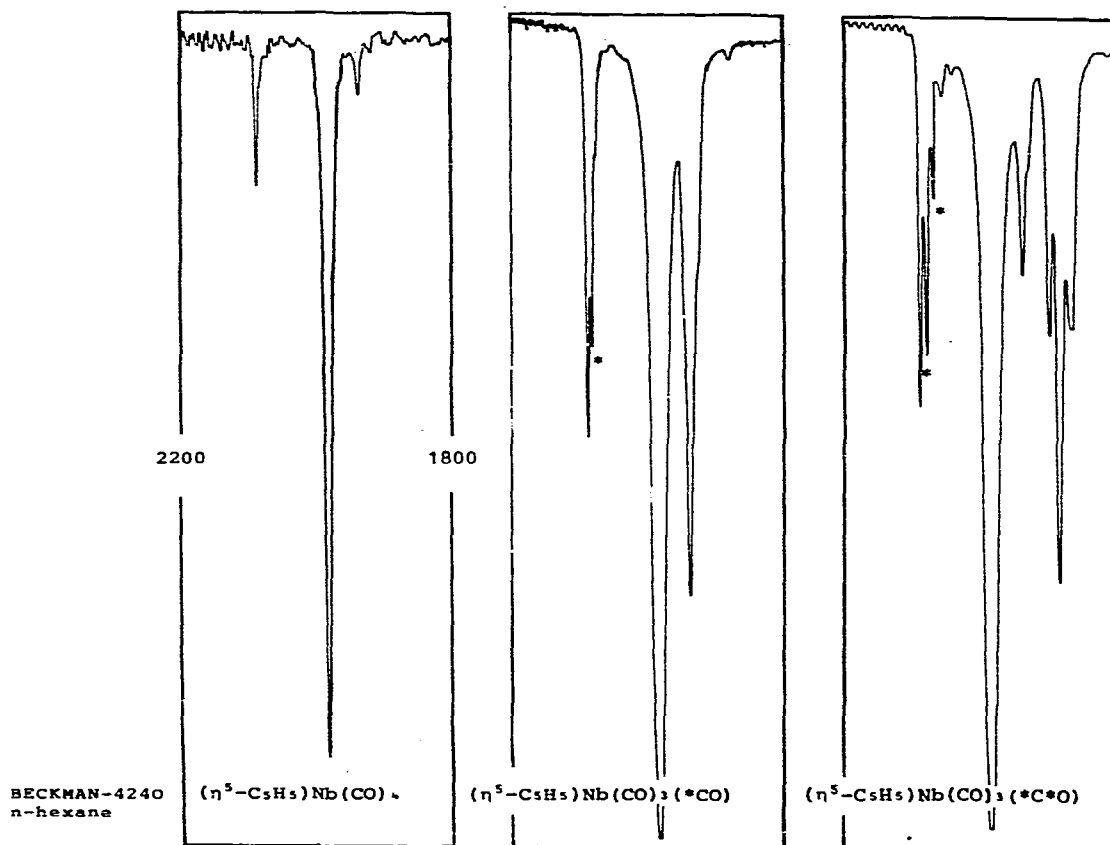
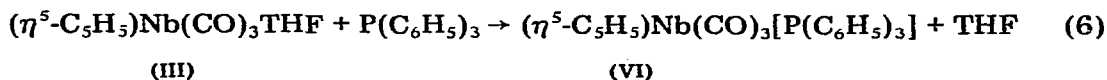


Fig. 2. Infrarotspektren ($\nu(\text{CO})$ -Bereich; n-Hexan) von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ und seiner isotonenmarkierten Derivate IV und V.

kierten Carbonyl-Komplexe IV und V weitere Zwischenstufen verantwortlich sein, deren Natur bisher unbekannt ist.

Wenngleich für eine exakte quantitative Isotopenanalyse nur die Massenspektren geeignet sind (Fig. 1), so lassen die Infrarotspektren von IV und V ebenfalls die Mehrfachsubstitution durch ^{13}CO und $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ erkennen und sollten als erste Orientierungshilfe bei der Abschätzung der Anreicherungsgrade dienen (Tab. 2 und Fig. 2).

Da sich der Solvens-Komplex III bisher einer Isolierung entzog, wurde er auf chemischem Wege durch Reaktion mit Triphenylphosphin charakterisiert. Nach Gl. 6 bildet sich in einer Dunkelreaktion das bekannte monosubstituierte Derivat VI [13]:



Die Identität von VI wurde elementaranalytisch sowie spektroskopisch durch Vergleich mit den bekannten Daten authentischer Proben [13] charakterisiert.

Experimenteller Teil (unter Mitarbeit von Barbara Reiter)

Soweit nicht anders vermerkt, wurden sämtliche Arbeiten in trockener N_2 -Atmosphäre (Schlenkrohr-Technik) sowie unter Verwendung sorgfältig über Na/K-Legierung absolutierter und stickstoffgesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Wegen der besonderen Hydrolyseempfindlichkeit von $NbCl_5$ und $(\eta^5-C_5H_5)NbCl_4$ (I) müssen alle Glasgeräte sowie die Autoklaven vor der Verwendung ausgeheizt werden.

Tetrachloro(η^5 -cyclopentadienyl)niob (I) wurde nach der einfachen Methode von Green [8,9] im 100 g-Massstab aus Niobpentachlorid ($\geq 99\%$, Ventron) und η^1 -Cyclopentadienyl(tri-n-butyl)zinn dargestellt. Letzteres wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift von Fritz und Kreiter [9,26] durch Umsetzung von trockenem und pulverisiertem NaC_5H_5 [9] mit handelsüblichem $SnCl_4 \cdot (n-C_4H_9)_3$ (96%; Kp. 171–173°C/25 Torr; Aldrich) in Benzol bereitet und vor seiner Verwendung vakuumdestilliert (Kp. 102–104°C/ 2×10^{-2} Torr; 92–94°C/ 4×10^{-3} Torr).

Die Synthesen von $(\eta^5-C_5H_5)Nb(CO)_4$ (II) wurden in senkrechtstehenden beheizbaren 500 ml- und 1 l-Rührautoklaven aus CrNiMo-Stahl der Fa. Ernst Haage, Mühlheim/Ruhr, durchgeführt (Druckkapazität 550 bar), die mit stopfbuchslosen, wassergekühlten Permanentmagnet-Rührwerken ausgerüstet waren (Mischkreisel-Rührkopf, max. 2000 Upm). Das verwendete CO-Gas (Gerling-Holz, Hanau) hatte einen Reinheitsgrad von 98.8–99.2% ($\leq 0.4\% H_2$). Bei der Aufarbeitung der Autoklavenansätze wurde wegen der Lichtempfindlichkeit von $(\eta^5-C_5H_5)Nb(CO)_4$ (II) [1,7] auf Lichtausschluss geachtet.

Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt (BÜCHI SMP-20; Aufheizgeschwindigkeit 2°C/min) und sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen wurden im Mikrolabor der Universität Regensburg und in den Mikroanalytischen Laboratorien, vorm. A. Bernhardt, 5270 Gummersbach 1/Elbach, durchgeführt.

Die Photolysen wurden in wassergekühlten Tauchlampenapparaturen oder falling film-Photoreaktoren aus Duranglas unter Verwendung von Quecksilberhochdrucklampen TQ 150/Z1 bzw. TQ 718 der Original Hanau Quarzlampen-Gesellschaft mbH, Hanau, durchgeführt.

Die hochangereicherten Markierungsgase ^{13}CO (90.8% ^{13}C) und $^{13}C^{18}O$ (90.5% ^{13}C ; 95.6% ^{18}O) waren Präparate der Prochem, BOC Limited London (Vertrieb: Amersham Buchler GmbH & Co KG, Gieselweg 1, 3300 Braunschweig).

1. Tetracarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)niob (II)

In einem trockenen 1 l-Rührautoklaven wird unter Argon-Atmosphäre eine Suspension von 17.5 g (0.76 mol) feinem Natrium-Sand [9], ca. 14 g Kupferpulver (Korngröße ca. 0.04 mm; Riedel de Haen) und ca. 8 g Aluminium-Staub in 550 ml Tetrahydrofuran z. Synth. vorgelegt und mit 42.0 g (0.14 mol) $(\eta^5-C_5H_5)NbCl_4$ versetzt. Das Drucksystem wird nun dicht verschlossen, mit 100 bar CO gespült und dann mit einem Anfangsdruck von 330 bar CO belastet (Sättigungskaltdruck). Unter kräftigem Rühren steigert man die Reaktionstemperatur innerhalb von 4–6 h auf $135 \pm 3^\circ C$ (Innentemperatur) und lässt dann noch 135 h kräftig rühren. Der maximale Betriebsdruck beträgt 450 bar. An-

schliessend lässt man den Autoklaven auf Raumtemperatur abkühlen (ca. 8 h; Enddruck ≈ 280 bar bei 25°C), brennt unverbrauchtes Reaktionsgas vorsichtig ab und überführt den rotbraunen Autoklaveninhalt im Argon-Gegenstrom in einen 1000 ml-Kolben. Nach Filtration der Suspension über eine mit Filterflocken belegte G3-Fritte * wird im Rotationsverdampfer (Braunglas-Kolben!) vollständig eingengt und anschliessend mit Benzol über eine wassergekühlte, lichtgeschützte Kieselgel-Säule ** (40×4.0 cm) filtriert, wobei man solange mit Benzol nachwäscht, bis das anfangs tiefrote Filtrat hellgelb abläuft. Das Filtrat (Volumen: 700–800 ml) wird im Rotationsverdampfer bei max. 30°C Badtemp. eingengt. Der kristalline Rückstand, der einen Schmelzbereich von $144\text{--}147^\circ\text{C}$ (Braunfärbung) aufweist, ist bereits ziemlich rein und enthält nur sehr geringe Mengen von Dicyclopentadien. Zur Gewinnung analysenreiner Präparate unterwirft man das Produkt einer Hochvakuum-Sublimation bei $65\text{--}100^\circ\text{C}$ (Badtemp.). Auch Kristallisation aus n-Pentan/Diethylether ($-35\text{--}-78^\circ\text{C}$) ist empfehlenswert, falls die Lösungen rasch bereitet und vor Lichteinwirkung geschützt werden; kristallisierte Präparate werden abschliessend kurzzeitig im Hochvakuum getrocknet. Ausb. $33.6\text{--}35.5$ g ($89\text{--}94\%$). Fp. $146\text{--}148^\circ\text{C}$ unter teilweiser Sublimation. Die IR- und Massenspektren stimmen mit den Daten authentischer Proben [7] überein. Bezüglich der physikalischen Eigenschaften von II sei auf Ref. 7 verwiesen. Gef.: C, 40.71; H, 2.03 (Rohprodukt). Gef.: C, 40.05; H, 1.82 (Sublimat). Gef.: C, 39.99; H, 1.87 (kristallisiert). $\text{C}_9\text{H}_5\text{NbO}_4$ (270.0) Molmasse 270 (massenspektroskopisch) ber.: C, 40.03; H, 1.87%.

2. Photolyse von Tetracarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)niob (II)

Eine Lösung von 1.00 g (3.7 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ in 230 ml Tetrahydrofuran wird in einer Tauchlampenapparatur [22] unter kräftigem Rühren mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (TQ 150/Z1) bei 0°C bestrahlt. Sofort nach Beginn der Photolyse verfärbt sich die Lösung unter CO-Entwicklung von orange-rot nach grasgrün bis schliesslich tiefgrün. Nach 45 min sind 72 ml (3.2 mmol) Gas abgespalten. Der Solvenskomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_3\text{THF}$ (III) ist in THF-Lösung bei Raumtemperatur mehrere Stunden ohne nachweisbare Zersetzung stabil. Beim Versuch, den Komplex durch Abdampfen des Lösungsmittels im Hochvakuum (25°C) zu isolieren, konnte nur ein brauner, an Kieselgel nicht chromatographierbarer Rückstand erhalten werden.

3. Darstellung von $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ -markiertem Tetracarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)niob (V)

4.00 g (14.8 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ werden in 1100 ml Tetrahydrofuran z. Synth. gelöst und in einem falling film-Photoreaktor mit Flüssigkeitszwangsumwälzung *** 30 min mit einer 0.7 kW-Quecksilberhochdrucklampe (TQ 718) bestrahlt (Wasserkühlung, $+16^\circ\text{C}$). Die Temperatur der photolysierten Lösung betrug gegen Ende der Bestrahlung $+22^\circ\text{C}$. Insgesamt wurden während der Photolyse 330 ml (14.7 mmol) Kohlenmonoxid abgespalten. Die tiefgrüne

* Vorsicht beim Reinigen der Fritte: Der Rückstand (im wesentlichen unverbrauchtes Al/Cu-Gemisch) enthält noch Natrium!

** N_2 -gesättigtes Kieselgel 60 (0.063–0.200 mm; Akt. II–III; Merck 7734); wassergekühlte Säule (ca. 16°C).

*** NORMAG® Photoreaktor Typ A 9356 der Fa. Otto Fritz GmbH, Feldstrasse 1, D-6238 Hofheim/Taunus.

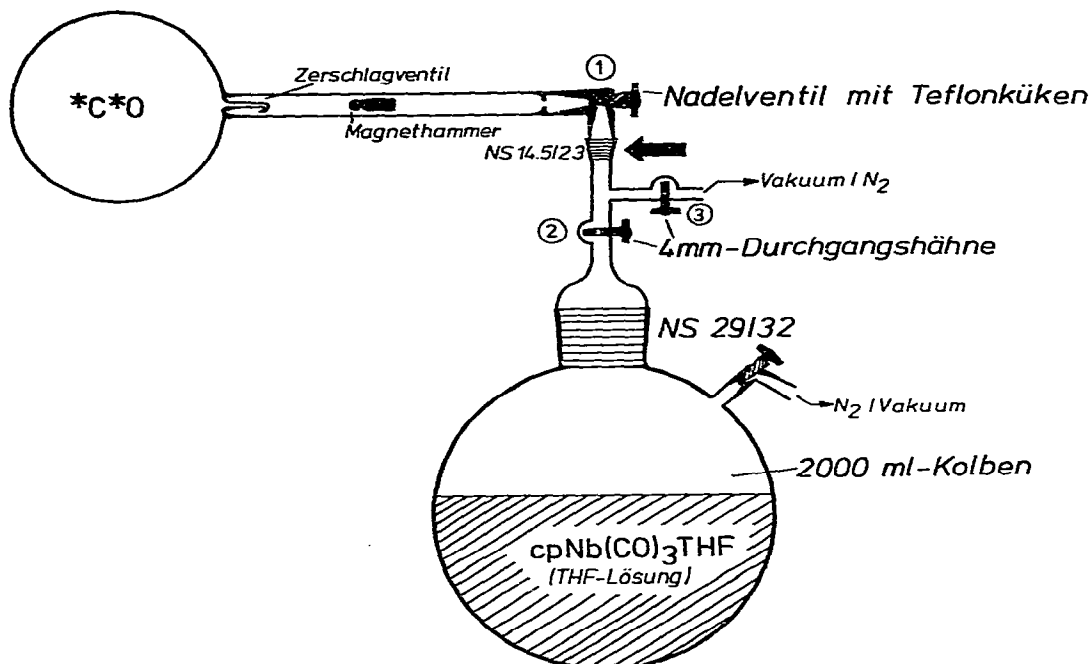


Fig. 3. Apparatur zur Synthese der ^{13}C - und $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ -markierten Derivate von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$. An der mit Pfeil gekennzeichneten Stelle kann ein Töplerpumpensystem zwischengeschaltet werden, falls aus grossen Vorratskolben ein aliquotes Volumen an markiertem CO entnommen werden soll.

Lösung wird in einen 2 l-Kolben übergeführt, der dann an den Markierungsgas-Kolben angeschlossen wird (vgl. Fig. 3). Unter leichtem Umschwenken kühlt man nun die photolytierte Lösung in flüssigem Stickstoff solange ab, bis der Dampfdruck des Lösungsmittels gegen das Vakuum einer kräftigen Ölrotationspumpe (Edwards ED 6) nicht mehr ins Gewicht fällt. Letztlich ist jedoch die Güte des Vakuums auf Ausbeute und Markierungsgrad ohne Einfluss. Nachdem Hahn 3 geschlossen wurde, zerschlägt man mit dem magnetisch betätigten Hammer die Kapillarspitze des mit $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ -Gas gefüllten 250 ml-Kolbens und verbindet schliesslich beide Volumina durch Öffnen des Teflon-Ventilhahns 1. Die Lösung wird nun unter Lichtausschluss möglichst kräftig gerührt. Um die Gasaufnahme zu beschleunigen, spült man einen Teil der Lösung gelegentlich in den 250 ml-Kolben. Nach 30 h hat die anfangs grüne Lösung einen rotbraunen Farbton angenommen und wird im Rotationsverdampfer bei ca. 30°C (Badtemp.) zur Trockne eingengt. Den rotbraunen Rückstand reinigt man durch Säulenchromatographie an Kieselgel/n-Pentan + Benzol 1/1 (wassergekühlte Säule; l 50, ϕ 2.4 cm). Hierbei wandert der $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ -markierte Komplex V in einer orangefarbenen, konzentrierten Zone. Nach Einengen des Eluats im Wasserstrahlvakuum, Kristallisation des Rückstands aus n-Pentan/Diethylether (ca. 3/1, -35°C bis -78°C) und kurzzeitiger Hochvakuum-Trocknung der leuchtend roten Kristalle ist das Produkt analytisch wie auch spektroskopisch rein. Fp. $144\text{--}146^\circ\text{C}$ unter teilweiser Sublimation. Ausb. 2.60 g (86%, bez. auf eingesetztes Markierungsgas). Gef.: C, 40.02; H, 1.81. $\text{C}_9\text{H}_5\text{NbO}_4$ (Isotopenge-

misch; 272.31) ber.: C, 39.95; H, 1.83%. Molmassen 270, 273, 276, 279, 282 (massenspektroskopisch, bez. auf ^{13}C und ^{18}O).

4. Darstellung von ^{13}CO -markiertem Tetracarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)niob (IV)

Darstellung und Aufarbeitung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_{4-n}(\text{C}^{13}\text{O})_n$ ($n = 0 \dots 4$) erfolgten wie für die $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ -markierte Verbindung V beschrieben (4.00 g II; 500 ml ^{13}CO ; vgl. Arbeitsvorschrift 3). Ausb. 3.45 g (86%, bez. auf II; Markierungsgas im Überschuss). Schmelzbereich 144–146°C (teilweise Sublimation). Gef.: C, 40.06; H, 1.70. $\text{C}_9\text{H}_5\text{NbO}_4$ (Isotopengemisch; 270.27) ber. C, 40.16, H, 1.85%. Molmassen 270–274 (massenspektroskopisch).

5. Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_3\text{THF}$ (III) mit Triphenylphosphin

Eine nach Arbeitsvorschrift 2 photolytierte Lösung von 1.00 g (3.7 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ (II) wird mit 970 mg (3.7 mmol) Triphenylphosphin p.A. versetzt und 15 h bei +15°C gerührt. Hierbei schlägt die ursprünglich grüne Lösungsfarbe allmählich nach rot um. Die Lösung wird im Wasserstrahlvakuum zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (vgl. 3.; l 60, ϕ 1.2 cm; +15°C) in seine Komponenten aufgetrennt. Hierbei wird zunächst mit n-Pentan/Benzol-Gemisch (3/1) unverbrauchtes II (ca. 260 mg) als orangegelbe Zone eluiert, der mit Benzol eine langgezogene, orangerote Zone von VI nachfolgt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird VI aus Diethylether/Methylenchlorid/Aceton (–35/–78°C) umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 1.32 g (71%). $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$. Rote Nadeln. Zers. >186°C (Ref. [13]: Schmp. 190°C). IR (cm^{-1} ; KBr): 1951 st-sst, 1848 sst, 1829 sst (Ref. [13]: 1955 sst, 1850 sst, 1830 sst, Nujol). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; int. TMS): $\tau(\text{C}_5\text{H}_5)$ 4.67 (Singulett), $\tau(\text{C}_6\text{H}_5)$ 2.6–2.8 (Multiplett) (Ref. [13]: $\tau(\text{C}_5\text{H}_5)$ 4.75, $\tau(\text{C}_6\text{H}_5)$ 2.55–2.75; CS_2). Gef. C, 62.03; H, 3.49; Molmasse 504 (massenspektroskopisch); $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{NbPO}_3$ ber. C, 61.93; H, 3.40%; Mol-Masse 504.3.

Dank

Für die grosszügige Unterstützung unserer Arbeiten über Metallcarbonyl-Synthesen danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst Aktiengesellschaft. Herr Dr. K.K. Mayer und Herr E. Fischer seien für die Aufnahme der Massenspektren herzlich bedankt.

Literatur

- 1 IV. Mitteilung: W.A. Herrmann, M.L. Ziegler, K. Weidenhammer und H. Biersack, *Angew. Chem.*, **91** (1979) 1026; *Angew. Chem. Internat. Edit. Engl.*, **18** (1979) 960.
- 2 R.B. King, *Z. Naturforsch. B*, **18** (1963) 157.
- 3 K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und A.A. Pasynskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1969) 2238; vgl. *Bull. Acad. Sci. USSR, Ser. Chem.*, (1969) 2087; *Chem. Abstr.*, **72** (1970) 31967.
- 4 R.P.M. Werner, A.H. Filbey und S.A. Manastyrskiy, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 298; vgl. die Anmerkungen in Ref. 7.
- 5 J.E. Ellis und A. Davison, *Inorg. Synth.*, **16** (1976) 68.
- 6 C.R. Lucas, *Inorg. Synth.*, **16** (1976) 107.

- 7 W.A. Herrmann und H. Biersack, *Chem. Ber.*, **112** (1979) 3942.
- 8 M.L.H. Green, persönliche Mitteilung; vgl. M.J. Bunker, A. DeCian und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 59.
- 9 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, *Metallorganische Komplexverbindungen*, in: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Herausgeber), 3. Auflage, Band 3, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, im Erscheinen.
- 10 R.J. Burt, J. Chatt, G.J. Leigh, J.H. Teuben und A. Westerhof, *J. Organometal. Chem.*, **129** (1977) C33.
- 11 E.O. Fischer und P. Meyer, unveröffentlichte Ergebnisse 1969–1971; vgl. P. Meyer, Dissertation, Technische Universität München 1972, S. 40–44 und S. 60–61.
- 12 I. Bernal und Mitarb., unveröffentlichte Ergebnisse 1979.
- 13 N.E. Kolobova und A.A. Pasynskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1966) 2231; *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci.*, (1966) 2164; *Chem. Abstr.*, **66** (1967) 85840.
- 14 A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und A.A. Pasynskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1966) 774; *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci.*, (1966) 746; *Chem. Abstr.*, **65** (1966) 8229.
- 15 A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und A.A. Pasynskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1969) 100; *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci.*, (1969) 87; *Chem. Abstr.*, **70** (1969) 29027.
- 16 A.N. Nesmeyanov, A.I. Gusev, A.A. Pasynskii, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und Yu.T. Struchkov, *Chem. Commun.*, (1969) 277.
- 17 A.N. Nesmeyanov, A.I. Gusev, A.A. Pasynskii, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und Yu.T. Struchkov, *Chem. Commun.*, (1969) 739.
- 18 A.N. Nesmeyanov, A.I. Gusev, A.A. Pasynskii, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und Yu.T. Struchkov, *Chem. Commun.*, (1969) 1365.
- 19 A.B. Antonova, K.N. Anisimov und O.M. Khitrova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **23** (1974) 859; *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci.*, **23** (1974) 823; *Chem. Abstr.*, **81** (1974) 49778.
- 20 K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und A.A. Pasynskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1970) 727; *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci.*, (1970) 691; *Chem. Abstr.*, **73** (1970) 14957.
- 21 Vgl. z.B. W.A. Herrmann und J. Plank, *Chem. Ber.*, **112** (1979) 392.
- 22 W.A. Herrmann und I. Schweizer, *Z. Naturforsch. B*, **33** (1978) 1128.
- 23 K.G. Caulton (Indiana University), persönl. Mitteilung.
- 24 W.A. Herrmann und J. Plank, *unveröffentlichte Ergebnisse 1979*.
- 25 A. Wojcicki und F. Basolo, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17** (1961) 77.
- 26 H.P. Fritz und C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, **1** (1964) 323.
- 27 W. Benz und D. Henneberg, *Massenspektrometrie organischer Verbindungen*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1969, S. 288 ff.