

Preliminary communication

MEHRFACHBINDUNGEN ZWISCHEN HAUPTGRUPPENELEMENTEN UND ÜBERGANGSMETALLEN

XXXVI *. METALLORGANISCHE OXIDE DER VANADIUM-REIHE: DERIVATE DER SCHLÜSSELVERBINDUNG $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{VOCl}_2$

WOLFGANG A. HERRMANN *, GEORG WEICHSELBAUMER und HEINZ-JOSEF KNEUPER

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4,
 D-8046 Garching ü. München (Deutschland)*

(Eingegangen den 20. Oktober 1986)

Summary

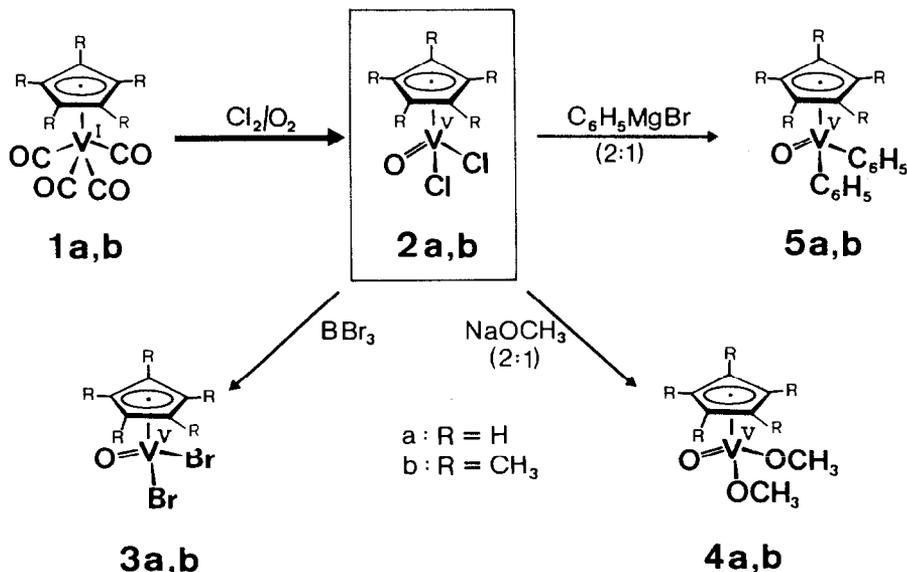
The synthesis of the organovanadium(V) oxide $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{VOCl}_2$ (**2a**) from the low-valent precursor compound $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$ (**1a**) has been applied to the permethylated derivative of composition $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{VOCl}_2$ (**2b**). Exchange of bromine for chlorine in oxodichlorides **2a** and **2b** is effected by boron tribromide, yielding the oxodibromide derivatives of composition $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{VOBr}_2$ (R = H, **3a**; R = CH₃, **3b**). The methoxy derivatives **4a** and **4b** are synthesized directly from the dichloro precursors **2a** and **2b**, respectively, by treatment with a slight excess of sodium methoxide. Diarylvanadium(V) compounds $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{VOX}_2$ (e.g., R = CH₃, X = C₆H₅; **5b**), are obtained from **2a,2b** via the Grignard route. ⁵¹V NMR spectroscopy is an easy and powerful method of detecting novel organic vanadium oxides since the chemical shifts vary greatly even with small changes in the ligands attached to the metal.

Das metallorganische Rhenium(VII)-oxid $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ (R = CH₃) ist mittlerweile als bestuntersuchtes Beispiel seiner Verbindungsklasse ausgewiesen [2]. Auf der Palette seiner vielseitigen Folgeprodukte befindet sich auch das Rhenium(V)-Derivat $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOCl}_2$, das seinerseits eine wertvolle Startverbindung für die Synthese neuartiger und ungewöhnlicher Organorhenium-Komplexe repräsentiert; als Beispiele seien das Rhenacyclobutan $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{=O})\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2$ sowie das Hexahydrid $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReH}_6$ zitiert [1,3]. Die positiven Erfahrungen mit der Chemie organischer Rheniumoxide veranlassten uns zur Ausdehnung unserer Untersuchungen auf andere Übergangsmetalle, wobei dem oxophilen Metall Vanadium

* XXXV. Mitteilung vgl. Ref. 1.

naturgemäss erste Priorität zukam, zumal die anorganischen Vanadiumoxide und -oxohalogenide als Oxidations- und Polymerisationskatalysatoren von grösster technischer Bedeutung sind. Nachfolgend legen wir erste Ergebnisse aus diesem experimentell schwierigen Gebiet vor.

Auf einen Bericht von Fischer und Mitarbeitern zurückgreifend [4], haben wir zunächst die Titelverbindung **2a** durch Behandlung der leicht zugänglichen Carbonylvanadium-Verbindung **1a** mit einem Chlor/Sauerstoff-Gemisch (1/2) in 89% Reinausbeute synthetisiert (Schema 1). Das dem Rhenium(V)-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOCl}_2$ formelanaloge permethylierte Derivat **2b** ist auf dieselbe Weise erhältlich (73% Ausbeute). Für die Oxodichloride **2a** und **2b** zeichnet sich eine ähnlich vielseitige Funktionalisierbarkeit wie für die konstitutionsanalogen Organorhenium-Verbindungen ab. So bewirkt die Lewis-Säure Bortribromid einen quantitativen Ersatz der beiden Chloro- gegen Bromo-Liganden; die Komplexe **3a** bzw. **3b** sind auf diese einfache Weise quantitativ zugänglich. Mit einem geringen Überschuss an Natriummethoxid lassen sich **2a** und **2b** in die Methoxy-Derivate **4a** bzw. **4b** umwandeln, welche im Gegensatz zur formelgleichen Rhenium(V)-Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\text{OMe})_2$ [5] unzerstört vakuumsublimierbar sind (40–50°C/10⁻³ Torr). Erprobt am Beispiel des Diphenyl-Komplexes **5b** lassen sich über die Grignard-Route nach Schema 1 auch Diaryl(oxo)-Derivate vom Typ $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{VOX}_2$ des fünfwertigen Vanadiums erreichen. Als besonders leistungsfähige analytische Charakterisierungsmethode hat sich die ⁵¹V-NMR-Spektroskopie erwiesen: Trotz gleicher formaler Metall-Oxidationsstufe (+5) und teils nur unerheblicher Abänderung der Ligandsphäre beobachtet man starke chemische Verschiebungsdifferenzen innerhalb eines Bereichs von etwa 900 ppm (Tab. 1). Diese Methode ist also zur Reaktionskontrolle und zur Auffindung neuer Reaktionsprodukte hervorragend geeignet, zumal der ⁵¹V-Kern eine hohe Empfindlichkeit aufweist



SCHEMA 1.

TABELLE 1

⁵¹V-NMR-DATEN (δ -Werte in ppm) UND HALBWERTSBREITEN (Hz) DER ORGANISCHEN VANADIUM(V)-OXIDE DER FORMEL (η^5 -C₅R₅)VOX₂, AUFGENOMMEN IN CH₂Cl₂/CD₂Cl₂-LÖSUNG BEI 30 °C (JEOL-JNM-GX 270; Messfrequenz 71.008 MHz; Standard: ext. VOCl₃, unverdünnt)

X	R = H	R = CH ₃
Cl	-393.3 (50)	-14.5 (85)
Br	-249.3 (380)	+127.0 (97)
OCH ₃	-743.2 (65)	-403.8 (93)
C ₆ H ₅	-	-362.2 (180)

und daher die Spektrenaufnahme auch bei geringen Substanzmengen in Minutenfrist ermöglicht [6].

Arbeitsvorschriften

1. *Dichloro(η^5 -cyclopentadienyl)(oxo)vanadium (2a)*. In eine Lösung von 5.02 g (21.95 mmol) (η^5 -C₅H₅)V(CO)₄ (**1a**) in 250 ml trockenem Kohlenstofftetrachlorid wird ein kräftiger Strom von reinem O₂ und Cl₂ eingeleitet. Dabei wird zur besseren Löslichkeit kurz auf 70 °C erwärmt. Die Farbe der Lösung verändert sich während der Oxichlorierungsreaktion von orange nach tiefblau. Nach 30 min wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 180 ml warmem Toluol aufgenommen und die Lösung durch ein Faltenfilter filtriert. Dem Filtrat werden 350 ml n-Hexan zugegeben. Bei -78 °C fallen 3.95 g blaue Kristalle aus (89% d. Th.). Fp. 170 °C. Gef.: C, 29.50; H, 2.47; Cl, 35.04; V, 25.20. C₅H₅Cl₂OV (202.94) ber.: C, 29.59; H, 2.48; Cl, 34.94; V, 25.10%. Molmasse 202 (EI-MS; bzgl. ³⁵Cl). IR (KBr, cm⁻¹): ν (C₅H₅): 2967(st), 1450(st), 1420(st), 1024(st), 1003(m), 820(ss); ν (V=O): 964 (sst). ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆, 27 °C): δ (C₅H₅) 5.70 [s] ppm.

2. *Dichloro(oxo)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)vanadium (2b)*. 300 mg (1.00 mmol) (η^5 -C₅Me₅)V(CO)₄ werden in 30 ml trockenem Kohlenstofftetrachlorid gelöst. Beim Einleiten eines 1/1-Gemisches von O₂/Cl₂ (Raumtemperatur) schäumt die Reaktionslösung auf und wechselt spontan die Farbe von orange nach tiefgrün. Nach 5 min wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit 10 ml Toluol extrahiert. Nach Zugabe von 20 ml n-Hexan fällt bei -78 °C ein dunkelgrünes Pulver aus, das aus Diethylether/n-Hexan (1/2) in grünen Nadeln kristallisiert. Ausbeute: 225 mg (82% d. Th.). Fp.: 194 °C. Gef.: C, 43.69; H, 5.44; O, 5.58; Cl, 25.48. C₁₀H₁₅Cl₂OV (273.075) ber.: C, 43.98; H, 5.54; O, 5.86; Cl, 25.97%. Molmasse 272 (EI-MS; bzgl. ³⁵Cl). IR (KBr, cm⁻¹): ν (C₅Me₅): 2985(m), 2918(m), 1475(m), 1374(st), 1013(m), 806(st); ν (V=O): 965(ss). ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆, 27 °C): δ (CH₃) 1.71 [s] ppm.

3. *Dibromo(η^5 -cyclopentadienyl)oxovanadium (3a)*. Bei -78 °C werden zu 160 mg (0.79 mmol) **2a** in 20 ml Diethylether 1.13 ml (1.19 mmol, 298 mg) BBr₃ tropfenweise zugegeben. Die vorher blaue Lösung nimmt augenblicklich eine grüne Farbe an. Nach dem Erwärmen und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 40 ml Toluol extrahiert; nach Zugabe von 40 ml n-Hexan zum Extrakt überlässt man die Lösung bei -78 °C der Kristallisation. Ausb. 219 mg (95%) grüne Kristalle. C₅H₅OBr₂V (291.854): Molmasse 290 (EI-MS; bzgl. ⁷⁹Br). IR

(KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}_5\text{H}_5)$: 2976(m), 1459(st), 1421(st), 1021(m), 1003(st), 822(sst); $\nu(\text{V}=\text{O})$: 973(sst). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6 , 27°C): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.71 [s] ppm.

4. (η^5 -Cyclopentadienyl)dimethoxy(oxo)vanadium (**4a**). Zu einer Lösung von 350 mg (1.73 mmol) **2a** in 20 ml Diethylether werden bei -78°C 201 mg (3.72 mmol) NaOCH_3 gegeben. Beim langsamen Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur verändert sich die Farbe von dunkelblau nach orange. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit 30 ml n-Hexan extrahiert. Aus dem Extrakt fallen bei -30°C 262 mg (78% d. Th.) orange Kristalle an. Die Substanz sublimiert bei $40-50^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr in orangen Kristallen. Fp.: 75°C (Zers.). Gef. C, 43.33; H, 5.71. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{V}$ (194.102) ber.: C, 43.32; H, 5.71%. Molmasse 194 (EI-MS). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}_5\text{H}_5)$: 3098(st), 2929(st), 1457(m), 1426(st), 1026(sst), 1006(st), 823(st); $\nu(\text{V}=\text{O})$: 949(sst). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6 , 27°C): $\delta(\text{OCH}_3)$ 4.69 [s,6H] ppm, $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 6.00 [s, 5H] ppm.

Dank. Diese Arbeit erfuhr grosszügige Unterstützung durch den Fonds der chemischen Industrie sowie das Hauptlaboratorium der HOECHST Aktiengesellschaft (Prof. Dr. K. Kühlein). Hierfür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Literatur

- 1 H.J. de Boer, B.J.J. van de Heistee, M. Flöel, W.A. Herrmann, O.S. Akkerman und F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 Übersichtsartikel: (a) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 111; (b) W.A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt und J. Okuda, *Polyhedron*, (1987) im Druck.
- 3 W.A. Herrmann und J. Okuda, *Angew. Chem.*, 97 (1986) im Druck; *Angew. Chem. Internat. Edit. Engl.*, 25 (1986) im Druck.
- 4 E.O. Fischer, S. Vigoureux und P. Kuzel, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 701; E.O. Fischer und S. Vigoureux, *ibid.*, 91 (1958) 1342.
- 5 U. Küsthardt, Dissertation, Technische Universität München 1986.
- 6 R.K. Harris und B.E. Mann: *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, 1978.