

### Preliminary communication

## **[Cp<sub>2</sub>Nb(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> und [Cp<sub>2</sub>Mo(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup><sub>2</sub>, die ersten Niobocen- und Molybdänocendimethyl-Komplexe mit den Zentralmetallatomen in ihrer maximalen Oxidationsstufe**

**Petra Gowik und Thomas Klapötke \***

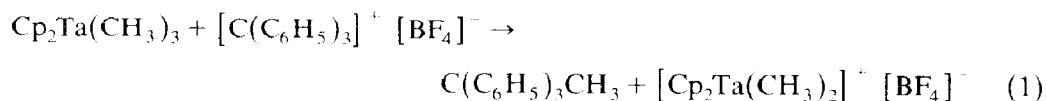
*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12*

(Eingegangen den 3. Juli 1989)

### Abstract

The preparation of the first niobium(V) and molybdenum(VI) dimethylmetallocene cations is reported. [Cp<sub>2</sub>Nb(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (**1**) and [Cp<sub>2</sub>Mo(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup><sub>2</sub> (**2**) (Cp = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) are prepared by oxidation of Cp<sub>2</sub>Nb(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Cp<sub>2</sub>Mo(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> with AsF<sub>5</sub> in liquid sulfur dioxide. IR investigations confirm the ionic structure of **1** and **2**, and that the AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> is not coordinated to the metal centre.

Gegenwärtig untersuchen wir Organoübergangsmetall-Komplexe mit Zentralmetallatomen in ihren maximalen Oxidationsstufen. Kürzlich gelang mit der Synthese und röntgenographischen Charakterisierung von [Cp<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (M = V, Nb) [1,2] und [Cp<sub>2</sub>M'Cl<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup><sub>2</sub> (M' = Mo, W) [3] die erstmalige Darstellung dieser Dichlorometalocen-Spezies in ihren höchsten Oxidationsstufen. Uns interessierte nun die Frage, ob auch halogenfreie, rein organisch koordinierte, Nb<sup>V</sup>- und Mo<sup>VI</sup>-Metalloccen-Kationen auf analogem Weg zugänglich sind. Während die Darstellung des entsprechenden Tantal-Analogons, allerdings auf gänzlich anderem Reaktionsweg (Gl. 1), bereits beschrieben wurde [4], sollte die angestrebte Molybdänocendimethyl-Spezies (**2**) den unseres Wissens nach ersten Vertreter eines Molybdänocendimethyl-Komplexes mit Molybdän in seiner maximal möglichen Oxidationsstufe, der vollständig alkyliert und damit ausschließlich zu Kohlenstoff hin koordiniert ist, darstellen.



Darüberhinaus erscheint im Gegensatz zu den Derivaten der Vanadium-Triade bei der Darstellung des Mo-Komplexes (**2**) ein Syntheseweg entsprechend Gleichung 1 aufgrund der bisherigen Unzugänglichkeit von Cp<sub>2</sub>Mo(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> nicht gangbar.

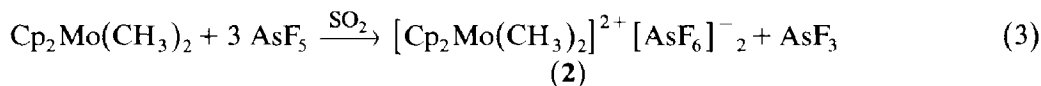
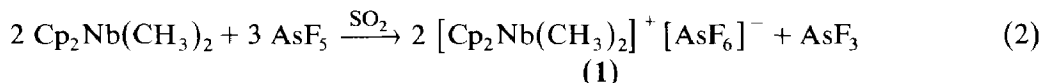
Tabelle 1

Analytische und präparative Daten

	1	2
Farbe, Feststoff	orange	schwarz
Lösung (SO <sub>2</sub> )	orange	tiefrot
Ausbeute (g) (%) <sup>a</sup>	1.32 (86)	1.17 (93)
Analyse (%)		
Gef. C H	32.38 3.57	22.51 2.38
Ber. C H	32.60 3.65	22.73 2.54
<sup>1</sup> H NMR (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ) <sup>b</sup>	6.47 s (10)	5.67 s(10)
δ (ppm) (Int.)	1.72 s (6)	1.74 s (6)
IR (CsI) ν (cm <sup>-1</sup> )		
ν(CH), ν(Cp)	3130 w	3135 w
ν(CH), ν(CH <sub>3</sub> )	2920 w	2930 w, 2860 w
ω(CC), ω(Cp)	1442 s	1442 m, 1430 sh
δ(CH), δ(Cp)	1132 m, 1028 m, 1018 sh	1028 w
γ(CH), γ(Cp)	858 s	875 sh, 865 m, 858 sh
ν(AsF) (ν <sub>3</sub> )	699 vs	700 vs
δ(AsF) (ν <sub>4</sub> )	396 vs	396 vs

<sup>a</sup> Bezogen auf eingesetztes Cp<sub>2</sub>M(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (s. Experimentelles). <sup>b</sup> 20 °C, 60 MHz, interner Standard: δ(DMSO-*d*<sub>5</sub>) 2.49 ppm.

Cp<sub>2</sub>Nb(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Cp<sub>2</sub>Mo(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (jeweils frisch dargestellt aus Cp<sub>2</sub>NbCl<sub>2</sub> bzw. Cp<sub>2</sub>MoCl<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>MgCl [5]) werden in SO<sub>2</sub> bei -20 °C durch AsF<sub>5</sub> gemäß Gl. 2 und 3 stöchiometrisch und quantitativ zu **1** bzw. **2** oxidiert.



Die Identität von **1** und **2** ist durch Analysendaten, <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren gesichert (Tab. 1). Die IR-Spektren von **1** und **2** zeigen als intensivste Banden jeweils zwei schwarze, unaufgespaltene Absorptionsbanden der AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Ionen (ν<sub>3</sub> und ν<sub>4</sub>), woraus auf regulär-oktaedrische (nicht koordinierte) AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Einheiten geschlossen werden kann [1]. Hiermit in Einklang ist auch die Abwesenheit einer der M...F...As-Schwingung zuzuordnenden Bande, wie sie z.B. im röntgenographisch charakterisierten Cp<sub>2</sub>Ti(...F...AsF<sub>5</sub>)<sub>2</sub> zu beobachten ist [6,7].

Leider widersetzten sich beide Dimethylkationen bisherigen Kristallisationsversuchen, und die endgültige Strukturbestimmung wird der Zukunft vorbehalten bleiben müssen. Weitergehende Strukturuntersuchungen erscheinen besonders interessant auch im Hinblick auf die Frage, ob es sich bei den Methyl-Gruppen in **1** und **2** um "klassische" oder aber um solche mit agostischer C-H...M-Wechselwirkung handelt. Für letzteren Fall konnten in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der diamagnetischen Komplexkationen jedoch bisher keine Hinweise gefunden werden (Tab. 1).

### Experimentelles

Alle Arbeitstechniken wurden bereits früher ausführlich beschrieben [1]. Die Darstellung von Cp<sub>2</sub>Nb(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erfolgte nach Literatur-Vorschrift [5], die von Cp<sub>2</sub>Mo(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in vollständiger Analogie zu letzterer.

*Darstellung von  $[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CH}_3)_2]^+[\text{AsF}_6]^-$  (**1**).* Auf eine gefrorene Lösung von 0.8785 g (3.47 mmol)  $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CH}_3)_2$  in 15 ml  $\text{SO}_2(\text{l})$  werden bei  $-196^\circ\text{C}$  0.8850 g (5.21 mmol)  $\text{AsF}_5$  kondensiert. Der Reaktionskolben wird auf  $-20^\circ\text{C}$  erwärmt, es tritt spontane Reaktion ein, die Reaktionsmischung wird noch weitere 30 min bei dieser Temperatur nachgerührt. Anschließend werden  $\text{SO}_2$  und gebildetes  $\text{AsF}_3$  bei Raumtemperatur langsam abgedampft (ca. 8 h) und das verbleibende Produkt 2 h bei  $0^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet.

*Darstellung von  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{CH}_3)_2]^{2+}[\text{AsF}_6]^{-2}$  (**2**).* Die Darstellung von **2** erfolgt in vollständiger Analogie zu der von **1**, jedoch mit der doppelten Stoffmenge an  $\text{AsF}_5$ . Eingesetzt werden 0.5073 g (1.98 mmol)  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{CH}_3)_2$  und 1.0100 g (5.94 mmol)  $\text{AsF}_5$  in ca. 15 ml  $\text{SO}_2$  als Lösungsmittel.

**Dank.** Wir danken der Technischen Universität Berlin (Forschungsinitiativprojekt FIP 5/12) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Metallorganische Fluor-Chemie KI 636/1-1) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 P. Gowik und Th. Klapötke, J. Organomet. Chem., 368 (1989) 35.
- 2 P. Gowik, J. Pickardt und Th. Klapötke, Organometallics, im Druck.
- 3 P. Gowik, P. White und Th. Klapötke, Chem. Ber., im Druck.
- 4 R.R. Schrock, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 6577.
- 5 L.E. Manzer, Inorg. Chem., 16 (1977) 525.
- 6 Th. Klapötke und U. Thewalt, J. Organomet. Chem., 356 (1988) 173.
- 7 Th. Klapötke, Polyhedron, 7 (1988) 1221.