

Vanadinorganische Verbindungen, 2. Mitt.^{1, 2}

Von

R. Riemschneider, O. Gochring und M. Krüger³

Aus der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 16. Februar 1960)

Nachdem es gelungen war, Cyclopentadienyl-metall-tricarbonyl^{1, 4} (I a) und Aromatenkomplexe von Metallen, wie $R \cdot C_6H_5 \cdot Cr(CO)_3$ (II; $R = H, CH_3$ oder C_2H_5)^{1, 5, 6}, der *Friedel-Crafts*schen Reaktion zu unterwerfen, prüften wir die Frage, ob auch Di- und Tetracarbonylverbindungen von Cyclopentadienyl-Metallkomplexen⁷ dieser Reaktion zugänglich sind. Als Carbonylverbindungen wurden verwendet: Das blaßgelbe Cyclopentadienyl-vanadium-tetracarbonyl vom Schmp. 139° (I c), sein Methylhomologes I d und das dunkelrote Cyclopentadienyl-kobalt-dicarbonyl vom Sdp.₂₀: 71—73° (I b).

I c und I d sind verhältnismäßig leicht mit Acetyl- und Propionylchlorid zur Umsetzung zu bringen, indem 0,01 Mol $C_5H_5V(CO)_4$ bzw. $CH_3 \cdot C_5H_4V(CO)_4$ und 0,022 Mol Acylchlorid bei Zimmertemp. in Stickstoffatmosphäre nach und nach zu 0,012 Mol $AlCl_3$ in CS_2 gegeben werden. Nach 3stdg. Rühren lassen sich aus den in üblicher Weise aufgearbeiteten Reaktionsprodukten I e bzw. I f durch mehrfache Sublimation im guten Vak. und Chromatographieren (zur Abtrennung von unverändertem

¹ 1. Mitt.: Bundes-Pat. Anm. R 23 693 IV b/12 o vom 15. 7. 1958.

² Zgl. 12. Mitt. der Reihe „Acyllderivate cyclischer Verbindungen“ 11., 10. und 6. Mitt., Mh. Chem. **90**, 924, 658, 571 (1959).

³ Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

⁴ Z. Naturforschg. **14 b**, 348 (1959) und Chem. Ber. **92**, 3208 (1959). Weitere Zitate in Fußnote 7—9 der zuletzt genannten Arbeit.

⁵ R. Riemschneider, O. Becker und K. Franz, Mh. Chem. **90**, 571 (1959).

⁶ R. Ercoli, F. Calderazzo und E. Mantica, Chim. e Ind. [Milano] **41**, 405 (1959).

⁷ T. S. Piper, F. A. Cotton und G. Wilkinson, J. Inorgan. Nuclear Chem. **1**, 165 (1955).

Ausgangsmaterial) als orangefarbene Kristalle erhalten; Ausb. ca. 10%. I e schmilzt bei 100°, I f ab 45° (aus Hexan). I g und I h konnten unter entsprechenden Versuchsbedingungen bisher nur als Öle isoliert werden.

Zur Vanadinbestimmung wurden die Verbindungen I c—h mit verd. HNO_3 aufgeschlossen, wie für manganorganische Verbindungen vom Typ I a an anderer Stelle⁸ beschrieben worden ist. — Hinsichtlich der Durchführung der Versuche sei auf die Acylierungsvorschriften für I a⁴, II⁵ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Os}$ ⁹ verwiesen. Beim Chromatographieren der Lösungen von I e—h an Aluminiumoxyd sind Licht und Sauerstoff möglichst auszuschließen.

R-cyclopentadienyl-Me(CO) _n							
	Me	n	R	% V		% CO ⁸	
				Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
I a	Mn	3	H, CH ₃ oder C ₂ H ₅	—			
I b	Co	2	H	—			
I c	V	4	H	22,4	22,5	49,1	48,2
I d	V	4	CH ₃	21,1	20,8	46,3	45,8
I e	V	4	COCH ₃	18,9	18,6	41,5	40,9
I f	V	4	COC ₂ H ₅	18,0	17,3	39,4	38,8
I g	V	4	CH ₃ und COCH ₃	18,0	17,8	39,4	40,2
I h	V	4	CH ₃ und COC ₂ H ₅	17,1	17,4	37,6	37,9

Die bisherigen Acylierungsversuche von I b haben nicht zu den gewünschten Produkten geführt, wahrscheinlich weil I b schon von HCl angegriffen wird: $2 \text{ I b} + 2 \text{ HCl} \rightarrow 2 \text{ C}_5\text{H}_6 + \text{„}[\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2]\text{“}$ usw. Experimentelle Beweise sind: CO-Entwicklung und Bildung von CoCl_2 , Dicyclopentadien und Cyclopenten. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Förderung der vorliegenden Untersuchungen bestens gedankt.

⁸ R. Riemschneider und K. Petzoldt, Z. analyt. Chem. (im Druck).

⁹ 10. Mitt., l. c. Fußnote 2.