

## Darstellung sowie IR- und $^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Arsin-, Stibin- und Bismutin-Derivaten von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ und $[\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_4]$

Ridvan Talay und Dieter Rehder\*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 19. September 1977

Durch photoinduzierte Substitution von CO in Tetraethylammonium-hexacarbonylvanadat(–I) bzw. Tetracarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)vanadium(+I) wurden die Komplexe  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{EZ}_3]$  bzw.  $[\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_3\text{EZ}_3]$  ( $\text{EZ}_3 = \text{AsPh}_3, \text{AsMe}_2\text{Ph}, \text{AsEt}_3, \text{As}(\text{OEt})_3, \text{SbPh}_3, \text{SbEt}_3, \text{Sb}(\text{OEt})_3, \text{BiEt}_3$ ) und der Komplex *cis*- $[\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_2(\text{BiEt}_3)_2]$  dargestellt und bezüglich ihrer spektroskopischen Eigenschaften mit den analogen Phosphin-Komplexen verglichen. IR-spektroskopische Untersuchungen (Schwingungskraftkonstanten  $k_1$ ) ergeben eine vom Donoratom E weitgehend unabhängige Reihung der Liganden nach zunehmender  $\pi$ -Akzeptorstärke gemäß  $\text{EEt}_3 < \text{EMe}_2\text{Ph} \approx \text{EPh}_3 < \text{E}(\text{OEt})_3$ .  $^{51}\text{V}$ -NMR-chemische Verschiebungen andererseits gestatten die Klassifizierung der Liganden hinsichtlich ihrer integralen Ligandenstärke gemäß  $\text{EPh}_3 < \text{EMe}_2\text{Ph} \approx \text{EEt}_3 < \text{E}(\text{OEt})_3$  (für  $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) und  $\text{BiEt}_3 < \text{AsZ}_3 < \text{PZ}_3 < \text{SbZ}_3$ . Die Ergebnisse werden auf der Grundlage der Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta E$ , kovalenter Bindungsanteile in der Metall-Ligand-Bindung, nephelauxetischer Effekte durch das Donoratom E sowie induktiver Einflüsse seitens der Substituenten Z diskutiert.

### Preparation as well as IR and $^{51}\text{V}$ -NMR Investigation of Arsine-, Stibine-, and Bismutine-Derivatives of $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ and $[\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_4]$

Photo-induced substitution of CO in tetraethylammonium hexacarbonylvanadate(–I) and tetracarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)vanadium(+I) in the presence of ligands of the type  $\text{EZ}_3$  (where  $\text{EZ}_3 = \text{AsPh}_3, \text{AsMe}_2\text{Ph}, \text{AsEt}_3, \text{As}(\text{OEt})_3, \text{SbPh}_3, \text{SbEt}_3, \text{Sb}(\text{OEt})_3, \text{BiEt}_3$ ) yields the complexes  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{EZ}_3]$  and  $[\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_3\text{EZ}_3]$ , respectively, and the compound *cis*- $[\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_2(\text{BiEt}_3)_2]$ . Spectroscopic data of these compounds are compared with those of analogous phosphine complexes. IR spectroscopic results (force constants  $k_1$  for the CO-groups *trans* to  $\text{EZ}_3$ ) are employed to arrange the ligands with respect to increasing  $\pi$ -acceptor strength:  $\text{EEt}_3 < \text{EMe}_2\text{Ph} \approx \text{EPh}_3 < \text{E}(\text{OEt})_3$ . This ordering is independent of the donor atom E. On the basis of  $^{51}\text{V}$  NMR chemical shifts, the ligands can generally be arranged in a sequence of increasing overall ligand strength according to  $\text{EPh}_3 < \text{EMe}_2\text{Ph} \approx \text{EEt}_3 < \text{E}(\text{OEt})_3$  (where  $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ), and  $\text{BiEt}_3 < \text{AsZ}_3 < \text{PZ}_3 < \text{SbZ}_3$ . The results are discussed with reference to the ligand field parameter  $\Delta E$ , the covalency of the metal-ligand bond, nephelauxetic effects imparted by the donor atom E, and inductive influences of the substituents Z.

Während Komplexe trivalenter Arsen-, Antimon- und Wismutorganyle etwa mit den Hexacarbonylen der Chromgruppe schon mehrfach beschrieben<sup>1)</sup> und hinsichtlich ihrer aus IR-spektro-

<sup>1)</sup> C. S. Kraihanzel, J. Organomet. Chem. 73, 137 (1974).

skopischen Befunden hergeleiteten interelektronischen Metall-Ligand-Wechselwirkungen diskutiert wurden<sup>2-5</sup>), haben die vergleichbaren Verbindungen isoelektronischer Vanadiumcarbonyl bislang kaum Beachtung gefunden. Bekannt geworden sind die Neutralkomplexe  $\text{CpV}(\text{CO})_3\text{AsPh}_3$  und  $\text{CpV}(\text{CO})_3\text{SbPh}_3$ <sup>6</sup>), die anionischen Komplexe  $[\text{V}(\text{CO})_3\text{AsPh}_3]^-$  und  $[\text{V}(\text{CO})_3\text{SbPh}_3]^-$ <sup>7, 8</sup>) sowie sich vom Hexacarbonylvanadat(-I) herleitende Komplexe mit dem zweizähligen Liganden *o*-Phenylbis(dimethylarsin)<sup>9</sup>). Der späte Zugang zu Komplexen des Typs  $[\text{V}(\text{CO})_n\text{L}_{6-n}]^-$  mit Donor/Akzeptor-Liganden aus der V. Hauptgruppe, dessen erster Vertreter  $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]$  1961 von Werner<sup>10</sup>) durch Reduktion von *trans*- $\text{V}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$  erhalten wurde, mag einerseits begründet sein in der vergleichsweise schweren Zugänglichkeit der Muttersubstanz, andererseits in der hohen Sauerstoffempfindlichkeit und Thermolabilität der im allgemeinen fotochemisch, seltener direkt erhältlichen Substitutionsprodukte.

Im Rahmen unserer <sup>51</sup>V-NMR-spektroskopischen Betrachtungen an Phosphin-Komplexen des Typs  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_n(\text{PZ}_3)_{6-n}]$  ( $n = 4, 5$ )<sup>8, 11</sup>) und  $[\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_m(\text{PZ}_3)_{4-m}]$  ( $m = 2, 3$ )<sup>11, 12</sup>) mit dem Ziel einer anschaulichen Interpretation der integralen Ligandenstärke ( $\sigma$ -Donor- +  $\pi$ -Akzeptorvermögen) des Phosphinliganden haben wir die Untersuchungen nun auf die analogen Arsin-, Stibin- und Bismutin-Komplexe ausgedehnt und vergleichen im folgenden die auf der Grundlage von IR- und <sup>51</sup>V-NMR-Messungen erhaltenen Ergebnisse mit denen von entsprechenden Phosphinkomplexen.

## Darstellung und Eigenschaften

Die Darstellung der Komplexe erfolgt photolytisch durch UV-Bestrahlung ca. 0.02 bis 0.05 M THF-Lösungen, die Ligand und  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$  bzw.  $[\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_4]$  im ungefähren molaren Verhältnis 1.2:1 enthalten.

Die Fortführung des bei der Reaktion abgespaltenen CO durch einen schwachen N<sub>2</sub>-Strom gestattet die Isolierung der Komplexe in guten Ausbeuten nach vergleichsweise kurzen Bestrahlungszeiten (für gewöhnlich 30 bis 50 Minuten). Im Durchschnitt längere Bestrahlungszeiten (um 60–150 Minuten) erfordert die Darstellung der anionischen Verbindungen  $[\text{V}(\text{CO})_5\text{EZ}_3]^-$ . Anders als für die thermisch induzierte Substitution in den Hexacarbonylen der Chromgruppe<sup>14, 15</sup>) scheint in diesen vom Hexacarbonylvanadat(-I) ausgehenden Umsetzungen ein S<sub>N</sub>2-Reaktionstyp wahrscheinlich, wengleich wir einen solchen Mechanismus bislang nur im Falle der Fotoreaktion zwischen  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$  und PPh<sub>3</sub> nachweisen konnten<sup>13</sup>).

<sup>2</sup>) R. Brown und G. R. Dobson, Inorg. Chim. Acta **6**, 65 (1972).

<sup>3</sup>) F. T. Delbeke, E. G. Claeys und G. P. van der Kelen, J. Organomet. Chem. **28**, 391 (1971).

<sup>4</sup>) W. A. G. Graham, Inorg. Chem. **7**, 315 (1968).

<sup>5</sup>) E. O. Fischer, W. Bachelet und J. Müller, Chem. Ber. **104**, 986 (1971).

<sup>6</sup>) W. Strohmeier und F.-J. Müller, Chem. Ber. **100**, 2812 (1967).

<sup>7</sup>) A. Davison und J. E. Ellis, J. Organomet. Chem. **31**, 239 (1971).

<sup>8</sup>) D. Rehder und J. Schmidt, J. Inorg. Nucl. Chem. **36**, 333 (1974).

<sup>9</sup>) J. E. Ellis und R. A. Faltynek, J. Organomet. Chem. **93**, 205 (1975); J. E. Ellis, R. A. Faltynek und S. G. Hentges, J. Am. Chem. Soc. **99**, 626 (1977).

<sup>10</sup>) R. P. M. Werner, Z. Naturforsch., Teil B **16**, 477 (1961).

<sup>11</sup>) D. Rehder, W. L. Dorn und J. Schmidt, Trans. Met. Chem. **1**, 233 (1976); D. Rehder und J. Schmidt, ebenda **2**, 41 (1977); D. Rehder, J. Magn. Reson. **25**, 177 (1977).

<sup>12</sup>) D. Rehder, W. L. Dorn und J. Schmidt, Trans. Met. Chem. **1**, 74 (1976).

<sup>13</sup>) M. Wäitz und D. Rehder, unveröffentlicht.

<sup>14</sup>) A. Werner und R. Prinz, Chem. Ber. **99**, 3582 (1966).

<sup>15</sup>) J. E. Pardue und G. R. Dobson, Inorg. Chim. Acta **20**, 207 (1976).

In allen Fällen wurden die Reaktionen abgebrochen, wenn die für Monosubstitution typische IR-CO-Streckschwingungsbande um  $1950\text{ cm}^{-1}$  ein Maximum erreichte. Im Unterschied zu der bei einzähnigen Phosphinen<sup>11)</sup> und insbesondere bei oligotertiären Phosphinen beobachteten Substitutionsvielfalt<sup>16)</sup> bleibt die Substitution auch bei Bestrahlungszeiten über mehrere Stunden hinweg und bei Verwendung größerer molarer Überschüsse an Ligand in den meisten Fällen auf der Stufe der monosubstituierten Komplexe stehen. Für  $\text{EZ}_3 = \text{As}(\text{OEt})_3$  und  $\text{Sb}(\text{OEt})_3$  führt längere Bestrahlung schließlich zu vollständiger Zersetzung des gesamten Reaktionsansatzes, wahrscheinlich – wie IR-Spektren vermuten lassen – unter intermediärer Bildung extrem labiler *cis*-Disubstitutionsprodukte. Bereits die Monoprodukte, insbesondere die Komplexe  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{E}(\text{OEt})_3]$ , sind so instabil, daß ihre Reindarstellung nicht gelingt. Ähnliches gilt für  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{BiEt}_3]$ . Hingegen konnte im Falle der Umsetzung von  $\text{CpV}(\text{CO})_4$  mit  $\text{BiEt}_3$  auch das *cis*-Disubstitutionsprodukt erhalten werden. Die Trennung von  $[\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_3\text{BiEt}_3]$  und *cis*- $[\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_2(\text{BiEt}_3)_2]$  gelingt durch Gelchromatografie an Styragel.

Während die dunkelroten bis gelben, zumeist kristallisierten Komplexe an der Luft erst nach einigen Minuten sichtbare Veränderungen zeigen und in einigen Fällen ( $\text{Z} = \text{Ph}$ ) sogar nur mäßig luftempfindlich sind, halten sich ihre Lösungen auch unter Stickstoff und bei tiefen Temperaturen nur begrenzte Zeit. Alle Komplexe, vor allem aber die ionischen, sind thermolabil und zersetzen sich beim Erwärmen der Lösungen auf über  $60^\circ\text{C}$  innerhalb weniger Minuten, wobei Produkte entstehen, in denen kein CO mehr nachzuweisen ist. Sie verhalten sich damit ähnlich wie die entsprechenden Phosphin-Komplexe.

## <sup>51</sup>V-NMR-Spektren

### Zur Interpretation der Spektren

Das Ausmaß chemischer Verschiebungen  $\delta$  schwererer Kerne wird bestimmt durch die Abschirmkonstante  $\tau$ , die sich gemäß  $\tau = \tau_{\text{dia}} + \tau_{\text{para}}$  aus einem diamagnetischen und einem paramagnetischen Term zusammensetzt.  $\tau_{\text{dia}}$ , dessen Größe weitgehend von den  $\langle r^{-3} \rangle$ -Werten für die Rumpfelektronen bestimmt wird, kann in einer Reihe ähnlicher Komplexe als annähernd unabhängig vom Ligandeneinfluß erachtet werden, eine Annahme, deren Berechtigung von *Nakano*<sup>17)</sup> für die Reihe  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) gestützt werden konnte. Als wesentlicher Beitrag zu Variationen in der Abschirmkonstanten ist dann der Restparamagnetismus anzusehen.

$\tau_{\text{para}}$  läßt sich in einer für die Diskussion unserer Komplexe zweckmäßigen Form<sup>11, 12)</sup> gemäß

$$\tau_{\text{para}} = -\text{const.} \langle r^{-3} \rangle k'^2 (\Delta E^{-1}) \quad [\%] \quad (1)$$

ausdrücken, die sich auf die von *Griffith* und *Orgel*<sup>18)</sup> für  $\text{Co}^{3+}$ -Komplexe mit  $0_h$ -Symmetrie hergeleitete Beziehung gründet und zusätzlich kovalente Bindungsanteile durch den Orbitalreduktionsfaktor  $k'$ <sup>19)</sup> berücksichtigt.  $k'$  kann somit als Maß für den Metall-d-

<sup>16)</sup> D. Rehder, L. Dahlenburg und I. Müller, J. Organomet. Chem. **122**, 53 (1976); I. Müller und D. Rehder, ebenda **139**, 293 (1977).

<sup>17)</sup> T. Nakano, Bull. Chem. Soc. Jap. **50**, 661 (1977).

<sup>18)</sup> J. S. Griffith und L. E. Orgel, Trans. Faraday Soc. **53**, 601 (1957).

<sup>19)</sup> J. S. Griffith, The Theory of Transition Metal Ions, S. 284, Cambridge University Press, New York/London 1964.

Anteil an den an Übergängen beteiligten Molekularorbitalen angesehen werden.  $\overline{\Delta E}$  ist ein gemittelter Wert für die Energiedifferenz zwischen obersten besetzten Molekülorbitalen des Grundzustandes und untersten nichtbesetzten relevanten MOs. Relevant sind dabei solche Zustände, die vermittels des Drehimpulsoperators  $\hat{L}$  mit dem Grundzustand mischen können, die also die selben Transformationseigenschaften haben wie  $\hat{L}$ . Für unsere hier behandelten Komplexe unter  $C_{4v}$ -Symmetrie ist der Grundzustand ein  $A_1$ ;  $e^4b_2^2$ -Zustand. Angeregte Zustände sind  $A_2 + B_2 + 2E$ .  $\hat{L}$  transformiert wie  $A_2 + E$ . Für die drei dann relevanten Übergänge  $\Delta E_1(A_1 \rightarrow A_2)$ ;  $e^4b_1^1b_1^1$ ,  $\Delta E_3(A_1 \rightarrow E)$ ;  $e^3b_2^2a_1^1$  und  $\Delta E_4(A_1 \rightarrow E)$ ;  $e^3b_2^2b_1^1$  können wir, wie früher ausgeführt<sup>8)</sup> ohne Beeinträchtigung des Aussagewertes von Gl. (1) ein gemittelttes  $\overline{\Delta E}$  einführen.  $\langle r^{-3} \rangle$  schließlich ist der Erwartungswert für den mittleren d-Elektronenabstand im Metall und somit ein Maß für die „Ausdehnung der d-Elektronenwolke“.

Für das Hexacarbonylat( $-I$ ) errechnet sich, wie an anderer Stelle erläutert<sup>12)</sup> ein  $\tau$ -Wert von  $\tau_{[\text{V}(\text{CO})_6]^-} = -1.950\%$ . Wir werden für die im folgenden angestellten Überlegungen nicht die chemische Verschiebung  $\delta_V$  selbst, sondern die an dem für das Anion  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$  berechneten Wert orientieren „Absolut“-Werte  $\delta_{\text{abs}}$  zugrunde legen. Die  $\delta_{\text{abs}}$ -Werte ergeben sich gemäß

$$\delta_{\text{abs}} = -\tau_{[\text{V}(\text{CO})_6]^-} + (\delta_{[\text{V}(\text{CO})_6]^-} - \delta_V) \quad [\%] \quad (2)$$

wobei  $\delta_{[\text{V}(\text{CO})_6]^-} = -0.1954$  die chemische Verschiebung von  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$  in 0.2 M THF-Lösung bei 295 K zu höheren Feldern eines  $\text{VOCl}_3$ -Standard ist, und  $\delta_V$  die chemische Verschiebung der vermessenen Probe.

Entsprechend Gleichung (1) sind bei der Diskussion der elektronischen Wechselbeziehungen in der Koordinationssphäre des zentralen Vanadiumions hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf die chemische Verschiebung Einflüsse auf die drei Molekülparameter  $\langle r^{-3} \rangle$ ,  $k'$  und in besonderem Maße auf  $\overline{\Delta E}$  zu berücksichtigen. Ligandeneinflüsse können dabei über  $\sigma$ -Donor- und/oder  $\pi$ -Akzeptorbeziehungen, über „induktive“ Effekte der an das Liganden-Donoratom gebundenen Substituenten und über nephelauxetische Effekte wirksam werden.

### Ergebnisse und Diskussion der NMR-Spektren

Die Resultate der  $^{51}\text{V}$ -kernmagnetischen Resonanzmessungen sind – zusammen mit den schon früher veröffentlichten Daten für die Phosphinkomplexe – in Tab. 1 zusammengefaßt und im folgenden in Form von Trends dargestellt. Die Liganden sind im Schema nach abnehmender paramagnetischer Abschirmung ( $|\delta_{\text{abs}}|$ -Werte in Tab. 1), entsprechend zunehmender Ligandenstärke, angeordnet:

$[\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_3\text{EZ}_3]$	$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{EZ}_3]$
$\text{PPh}_3 < \text{PMe}_2\text{Ph} \approx \text{PEt}_3 < \text{P}(\text{OEt})_3$	$\text{PPh}_3 < \text{PMe}_2\text{Ph} < \text{PEt}_3 < \text{P}(\text{OEt})_3$
$\text{AsPh}_3 < \text{AsMe}_2\text{Ph} \approx \text{As}(\text{OEt})_3 < \text{AsEt}_3$	$\text{AsPh}_3 < \text{AsMe}_2\text{Ph} \approx \text{AsEt}_3 \approx \text{As}(\text{OEt})_3$
$\text{Sb}(\text{OEt})_3 < \text{SbPh}_3 \approx \text{SbEt}_3$	$\text{SbPh}_3 \approx \text{Sb}(\text{OEt})_3 \approx \text{SbEt}_3$
$\text{AsPh}_3 < \text{PPh}_3 < \text{SbPh}_3$	$\text{PPh}_3 \approx \text{AsPh}_3 < \text{SbPh}_3$
$\text{AsMe}_2\text{Ph} < \text{PMe}_2\text{Ph}$	$\text{PMe}_2\text{Ph} \approx \text{AsMe}_2\text{Ph}$
$\text{BiEt}_3 \ll \text{AsEt}_3 < \text{PEt}_3 < \text{SbEt}_3$	$\text{BiEt}_3 < \text{AsEt}_3 < \text{PEt}_3 \approx \text{SbEt}_3$
$\text{As}(\text{OEt})_3 \approx \text{Sb}(\text{OEt})_3 < \text{P}(\text{OEt})_3$	$\text{As}(\text{OEt})_3 \approx \text{Sb}(\text{OEt})_3 \approx \text{P}(\text{OEt})_3$

Tab. 1.  $^{51}\text{V}$ -NMR-chemische Verschiebungen

$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{EZ}_3]$	$\text{EZ}_3$	$-\delta_{\text{V}}^{\text{a)}$ [%]	$ \delta_{\text{abs}}^{\text{b)}) $ [%]
1	$\text{BiEt}_3$	0.174	1.971
2	$\text{AsPh}_3$	0.180	1.965
3	$\text{AsMe}_2\text{Ph}$	0.184	1.961
4	$\text{As}(\text{OEt})_3$	0.187	1.958
5	$\text{AsEt}_3$	0.185	1.960
	$\text{PPh}_3^{11)}$	0.179	1.966
	$\text{PMe}_2\text{Ph}^{8)\text{c)}$	0.182	1.963
	$\text{PEt}_3^{8)}$	0.189	1.956
	$\text{P}(\text{OEt})_3^{11)}$	0.191	1.954
6	$\text{SbPh}_3$	0.189	1.956
7	$\text{SbEt}_3$	0.190	1.955
8	$\text{Sb}(\text{OEt})_3$	0.189	1.956
<hr/>			
$[\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_3\text{EZ}_3]$	$\text{EZ}_3$		
9	$\text{BiEt}_3$	0.111	2.034
10	$\text{AsPh}_3$	0.125	2.020
11	$\text{AsMe}_2\text{Ph}$	0.131	2.014
12	$\text{AsEt}_3$	0.135	2.010
13	$\text{As}(\text{OEt})_3$	0.131	2.014
	$\text{PPh}_3^{12)}$	0.131	2.014
	$\text{PMe}_2\text{Ph}^{11)}$	0.139	2.006
	$\text{PEt}_3^{11)}$	0.141	2.004
	$\text{P}(\text{OEt})_3^{12)}$	0.147	1.998
14	$\text{SbPh}_3^{\text{c)}$	0.146	1.999
15	$\text{SbEt}_3$	0.146	1.999
16	$\text{Sb}(\text{OEt})_3$	0.131	2.014
17: <i>cis</i> - $[\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_2(\text{BiEt}_3)_2]$		0.126	2.019

<sup>a)</sup> Chem. Verschiebung relativ zum externen Standard  $\text{VOCl}_3/\text{CDCl}_3$  (2:1). Das negative Vorzeichen entspricht Verschiebungen zu höheren Feldern gegenüber dem Standard.

<sup>b)</sup> Bezogen auf  $\delta_{[\text{V}(\text{CO})_6]^-} = -0.195\%$ . Die  $\delta_{\text{abs}}$ -Werte ergeben sich entspr.  $\delta_{\text{abs}} = -2.145 + \delta_{\text{V}}$  (vgl. Gleichung (2) im Text). Die in Lit. <sup>8, 11, 12)</sup> angegebenen  $|\delta_{\text{abs}}|$ - (bzw.  $|\tau_{\text{abs}}|$ )-Werte sind durch Addition von 0.761% zu korrigieren.

<sup>c)</sup> Gegenüber früher publizierten Daten verbesserte Werte.

Unabhängig vom Komplexotyp und vom Substituenten Z nimmt die paramagnetische Abschirmung grundsätzlich gemäß  $\text{BiEt}_3 > \text{AsZ}_3 > \text{PZ}_3 > \text{SbZ}_3$  (wo  $\text{Z}_3 = \text{Me}_2\text{Ph}$ ,  $\text{Et}_3$ ,  $\text{Ph}_3$ ) ab. Wenn die Einflüsse auf  $\delta$  allein von der Ligandenfeldaufspaltung ( $\Delta E$  bzw. dem Faktor  $\Delta E^{-1}k^2$ ) herrührten, so entspräche diese Reihung zunehmender summarischer Ligandenstärke. Tatsächlich sind bismutorganische Verbindungen als schwache Liganden bekannt <sup>20)</sup>.  $\text{BiPh}_3$  läßt sich, anders als in  $\text{M}(\text{CO})_6$ -Komplexen ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) <sup>2)</sup>, in Carbonyl-Vanadiumverbindungen nicht einfügen, und die  $\text{BiEt}_3$ -Derivate sind bereits recht labil. Die schlechten Ligandeneigenschaften trivalenter Bismutorganyle lassen sich möglicherweise zurückführen auf die geringe Elektronendichte in den „voluminösen“ (potentiellen) Donororbitalen sowie auf die räumlich nicht ohne weiteres zugänglichen

<sup>20)</sup> W. Levason, C. A. McAuliffe und R. D. Sedgwick, J. Organomet. Chem. 122, 351 (1976).

Akzeptororbitale (bzw. deren ungünstige energetische Lage bezüglich der für  $\pi$ -Wechselwirkungen in Betracht kommenden Metall-d-Orbitale). Andererseits ist für Bismutliganden ein großer nephelauxetischer Effekt zu erwarten und mithin ein kleiner Faktor  $\langle r^{-3} \rangle k'^2$  in Gleichung (1). Offenbar setzt sich dieser Einfluß bei den Bismutin-Komplexen aber nicht durch (vielleicht mit Ausnahme von *cis*- $[\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_2(\text{BiEt}_3)_2]$ , **17**), so daß  $\delta$  bestimmt bleibt durch das aus der geringen Ligandenstärke resultierende  $\Delta E$ .

Anders bedingen starker nephelauxetischer Effekt und große kovalente Anteile in der Vanadium-Ligand-Bindung im Falle der  $\text{SbZ}_3$ -Komplexe ( $\text{Z} \neq \text{OEt}$ ) die für diese Liganden zunächst überraschende Position am „starken“ Ende der Reihe.

Die große chemische Verschiebung, die für die  $\text{P}(\text{OEt})_3$ -Komplexe beobachtet wird, weist Triethoxyphosphin als starken Liganden aus, was mit den gängigen Vorstellungen über die  $\pi$ -Akzeptorkraft der Phosphite<sup>2, 6, 8, 11, 12</sup> in Einklang steht, und sich durch  $\pi$ -Delokalisierung von Elektronendichte am Phosphor in passende Akzeptororbitale der stark elektronegativen Ethoxygruppe<sup>21)</sup> – im Effekt also eine Entlastung der Akzeptorfunktionen am Phosphor – zwanglos erklären läßt. Eine solche Entlastung ist bei den größeren As und Sb schon wegen des wachsenden E–O-Abstandes in dem Maße nicht mehr möglich. Der Ligand  $\text{E}(\text{OEt})_3$  wechselt daher seine Position von der des starken Liganden  $\text{P}(\text{OEt})_3$  über den eines mittelstarken  $\text{As}(\text{OEt})_3$  zu der eines vergleichsweise schwächeren Liganden  $\text{Sb}(\text{OEt})_3$ . Da der Substituent  $\text{OEt}$  auch die Verfügbarkeit des Donorelektronenpaares an E beeinträchtigen kann, sollte hierüber eine zusätzliche Abschwächung des Liganden zu berücksichtigen sein. Wir haben jedoch anhand qualitativer MO-Überlegungen insbesondere an den Cyclopentadienylkomplexen gezeigt, daß  $\sigma$ -Einflüsse auf  $\delta$  von untergeordneter Bedeutung sein dürften<sup>12)</sup>.

## IR-Spektren

Infrarotdaten im CO-Valenzschwingungsbereich sind zusammen mit den Daten für die Phosphinkomplexe in Tab. 2 aufgeführt. Die Schwingungsmuster entsprechen denen pseudo-oktaedrischer Komplexe mit  $C_{4v}$ -Symmetrie ( $[\text{V}(\text{CO})_5\text{L}]^- : 2A_1, E$ ) bzw. tetragonal-pyramidaler Komplexe mit  $C_3$ -Symmetrie ( $[\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_3\text{L}] : 2A', A''$ ). Die in den analogen Komplexen der Carbonyle der Chromgruppe bei großräumigen Liganden gelegentlich mit geringer Intensität im IR-Spektrum auftretende ramanaktive  $b_1$ -Schwingung<sup>22)</sup> konnte hier in keinem Falle beobachtet werden. Die Kraftkonstante  $k_1$  ist, wie in der Literatur üblich<sup>3, 7, 23, 24)</sup>, der zum Liganden  $\text{EZ}_3$  *trans*-ständigen CO-Gruppe zugeordnet ( $A_1^{(1)}$ - bzw.  $A'^{(1)}$ -Schwingung). Die Berechnung der Kraftkonstanten auf der Grundlage des Cotton-Kraihanzel-Formalismus<sup>24)</sup> erfolgte nach in der Literatur angegebenen Säkulargleichungen (vgl. Lit.<sup>24)</sup> für  $[\text{V}(\text{CO})_5\text{L}]^-$  und Lit.<sup>25)</sup> für  $[\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_3\text{L}]$ ). Trotz gewiß fehlerhafter Absolutwerte für die nach diesem (auf stark vereinfachten Annahmen beruhenden) Verfahren berechneten Kraftkonstanten hat sich die Methode für vergleichende Betrachtungen an Carbonylkomplexen bewährt.

<sup>21)</sup> C. E. Jones und K. J. Coskran, Inorg. Chem. **10**, 55 (1971); E. D. Morris, jr. und C. E. Nordman, Inorg. Chem. **8**, 1673 (1969).

<sup>22)</sup> J. R. Miller, Inorg. Chim. Acta **2**, 421 (1968); R. Poilblanc und M. Bigorgne, Bull. Soc. Chim. Fr. **1962**, 1301; M. Bigorgne, R. Poilblanc und M. Pankowski, Spectrochim. Acta, Part A **26**, 1217 (1970).

<sup>23)</sup> F. A. Cotton, Inorg. Chem. **3**, 702 (1964).

<sup>24)</sup> F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962); Inorg. Chem. **2**, 533 (1963).

<sup>25)</sup> J. R. Daring, A. L. Marston, R. B. King und L. W. Houk, J. Organomet. Chem. **16**, 425 (1964).

Tab. 2. IR-Banden und CK-Kraftkonstanten im CO-Valenzschwingungsbereich

Verbindung [Et <sub>4</sub> N][V(CO) <sub>5</sub> EZ <sub>3</sub> ]	A <sub>1</sub> <sup>(2)</sup>	A <sub>1</sub> <sup>(1)</sup>	E <sup>a)</sup>	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>i</sub> <sup>b)</sup>
EZ <sub>3</sub> = BiEt <sub>3</sub> (1)	1963	1813	1888	13.34	14.77	0.18
AsPh <sub>3</sub> (2) <sup>c)</sup>	1969	1826	1859	13.60	14.48	0.26
AsMe <sub>2</sub> Ph (3)	1965	1820	1859	13.50	14.46	0.25
AsEt <sub>3</sub> (5)	1965	1815	1857	13.43	14.44	0.26
As(OEt) <sub>3</sub> (4)	1985	1857	1893	14.03	14.92	0.22
PPh <sub>3</sub> <sup>8)</sup> <sup>e)</sup>	1965	1823	1859	13.55	14.46	0.25
PMe <sub>2</sub> Ph <sup>8)</sup> <sup>c)</sup>	1963	1818	1859	13.47	14.46	0.25
PEt <sub>3</sub> <sup>8)</sup> <sup>e)</sup>	1961	1815	1857	13.42	14.42	0.25
P(OEt) <sub>3</sub> <sup>d)</sup>	1973	1827	1857	13.63	14.48	0.28
SbPh <sub>3</sub> (6) <sup>c)</sup>	1968	1831	1859	13.68	14.48	0.26
SbEt <sub>3</sub> (7)	1955	1814	1853	13.41	14.35	0.24
Sb(OEt) <sub>3</sub> (8)	1977	1855	1887	14.00	14.82	0.22
[η <sup>5</sup> -CpV(CO) <sub>3</sub> EZ <sub>3</sub> ]	A <sup>(1)</sup>	A <sup>(2)</sup>	A <sup>''e)</sup>			
EZ <sub>3</sub> = BiEt <sub>3</sub> (9)	1940	1855	1843	14.75	14.04	0.22
AsPh <sub>3</sub> (10)	1954	1856 <sup>1)</sup>	1856	14.85	14.20	0.20
AsMe <sub>2</sub> Ph (11)	1948	1861	1843	14.88	14.08	0.25
AsEt <sub>3</sub> (12)	1943	1857	1842	14.80	14.04	0.24
As(OEt) <sub>3</sub> (13)	1968	1895	1876	15.28	14.54	0.23
PPh <sub>3</sub> <sup>12)</sup>	1955	1862 <sup>1)</sup>	1862	14.90	14.27	0.19
PMe <sub>2</sub> Ph <sup>d)</sup>	1949	1863	1844	14.90	14.10	0.26
PEt <sub>3</sub> <sup>d)</sup>	1947	1858	1844	14.84	14.08	0.24
P(OEt) <sub>3</sub> <sup>d)</sup>	1961	1876	1858	15.09	14.30	0.25
SbPh <sub>3</sub> (14)	1949	1871	1851	14.95	14.18	0.24
SbEt <sub>3</sub> (15)	1938	1855	1839	14.74	13.99	0.24
Sb(OEt) <sub>3</sub> (16)	1948	1871	1852	14.94	14.19	0.24
<i>cis</i> -[η <sup>5</sup> -CpV(CO) <sub>2</sub> (BiEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (17)	1885 (A')	1806 (A'')				

<sup>a)</sup> In cm<sup>-1</sup>. Relative Intensitäten: A<sub>1</sub><sup>(2)</sup> (m, scharf), A<sub>1</sub><sup>(1)</sup> (ss), E (s, breit).

<sup>b)</sup> In mdyn/Å.

<sup>c)</sup> Gegenüber publizierten Daten verbesserte Werte.

<sup>d)</sup> Nicht publiziert.

<sup>e)</sup> Relative Intensitäten: A<sup>(1)</sup> (s, scharf), A<sup>(2)</sup> (m, Schulter), A<sup>''</sup> (s).

<sup>f)</sup> Für die Berechnung der Kraftkonstanten geschätzte Bandenlage (im Spektrum nicht beobachtet oder nur als Asymmetrie der A<sup>''</sup>-Bande erkennbar).

Die axiale Schwingungskraftkonstante  $k_1$  spiegelt nach allgemein akzeptierten Vorstellungen (vgl. z. B. Lit.<sup>3)</sup>) in besonderem Maße die über die  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale ablaufenden  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen zentralem Metall und dem zur axialen CO-Gruppe *trans*-ständigen Liganden wider, hier also die Akzeptoreigenschaften der EZ<sub>3</sub>. (Wir extrapolieren hier die für pseudo-oktaedrische C<sub>4v</sub>-Komplexe entwickelten Vorstellungen auch auf die Cyclopentadienylkomplexe.) Folgen wir dieser Auffassung, die eingedenk des  $\sigma/\pi$ -Synergismus sicherlich vorsichtig zu handhaben ist, so ergibt sich für die in Tab. 2 aufgeführten Komplexe prinzipiell eine Reihung der Liganden nach steigender  $\pi$ -Akzeptorkraft gemäß  $\text{EEt}_3 < \text{EMe}_2\text{Ph} \approx \text{EPh}_3 < \text{E(OEt)}_3$ . Variation des Donor-

atoms E wirkt sich auf die IR-Befunde nicht signifikant aus; die Änderungen in den Schwingungsdaten lassen sich mithin zwanglos auf induktive Einflüsse seitens der Substituenten Z zurückführen. Die Ergebnisse stimmen überein mit den von anderen Autoren für Phosphinkomplexe vorgeschlagenen Akzeptorstärken der Phosphinliganden (s. z. B. Lit. 4, 6, 26, 27).

Für die Liganden  $\text{BiEt}_3$  und  $\text{EZ}_3$  (mit  $\text{E} = \text{P, As}$  und  $\text{Z}_3 = \text{Et}_3, \text{Me}_2\text{Ph}$  und  $(\text{OEt})_3$ ) sind die aus IR- und NMR-Daten hergeleiteten Aussagen zur Ligandenstärke im wesentlichen identisch. Gegenüber der nach  $^{51}\text{V}$ -NMR-chemischen Verschiebungen vorgenommenen Klassifizierung nehmen aber die Triphenylelement-Verbindungen im IR-Experiment die Position vergleichsweise starker Liganden ein. Wir führen diesen Befund zurück auf die von *Brown*<sup>2)</sup> und *Dobson* sowie von *Fenske* und *DeKock*<sup>28)</sup> diskutierten inter-ligand-Wechselwirkungen (hier zwischen den  $\pi^*(\text{CO})$ -Orbitalen und dem  $\pi$ -System der Phenylgruppen an den  $\text{EPh}_3$ ), die zu einer zusätzlichen Entlastung der Akzeptorfunktionen am Phosphor führen können. Ein derartiger Effekt wirkt sich auf die Abschirmung am Vanadiumkern nicht deutlich aus, so daß die  $\text{EPh}_3$  in der auf  $\delta$ -Werten gegründeten Reihung am „schwachen“ Ende stehen.

## Experimenteller Teil

### Allgemeine Arbeitsmethoden

Alle Operationen wurden in absolutierten Lösungsmitteln und unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Im einzelnen wurde die Arbeitsweise an anderer Stelle ausführlich beschrieben<sup>16)</sup>. Ausgangssubstanzen wurden nach Literaturvorschriften erhalten ( $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ <sup>16)</sup> oder aus dem Handel bezogen ( $\text{CpV}(\text{CO})_4$ , Strem; Arsine, Stibine und  $\text{BiEt}_3$ , Strem und Alfa; Sephadex LH 20, Pharmacia Fine Chemicals; Styragel 100 Å, Waters). Trägermaterialien für die Gelchromatografie wurden vor Gebrauch 3 h i. Hochvak. abgepumpt (Raumtemp.) und mit Stickstoff beschickt. Die Phosphinkomplexe wurden wie bereits publiziert dargestellt<sup>8)</sup>.

IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer Typ 325, ca. 0.03 M THF-Lösung, Genauigkeit  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{A}^{(2)}$  bzw.  $\text{A}^{(1)}$ -Schwingung) bis  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$  (für die breiteren  $\text{A}^{(1)}$  und E bzw.  $\text{A}^{(2)}$  und  $\text{A}''$  Schwingungen).  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren: ca. 0.2 M THF- oder (im Falle der Triphenylelement-Komplexe) THF/Acetonitril (1:1)-Lösungen, Bruker WH 90 PFT-Spektrometer mit Multikern-einheit, rotierende 10-mm-Röhrchen, 295 K, externer Standard  $\text{VOCl}_3/\text{CDCl}_3$  (2:1). Alle chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{V}}$  liegen bezüglich  $\text{VOCl}_3$  bei höheren Feldern (negatives Vorzeichen). Absoluter Fehler für die  $\delta_{\text{V}}$ -Werte unter 0.001%. Die Linienbreiten (Peak-zu-Peak-Breiten der 1. Ableitung des Absorptionssignals) liegen für die Komplexe  $[\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_3\text{EZ}_3]$  zwischen 80 Hz ( $\text{EZ}_3 = \text{AsMe}_2\text{Ph}$ ) und 340 Hz ( $\text{EZ}_3 = \text{SbPh}_3$ ), für die Komplexe  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{EZ}_3]$  zwischen 90 Hz ( $\text{EZ}_3 = \text{AsEt}_3$ ) und 310 Hz ( $\text{EZ}_3 = \text{Sb}(\text{OEt})_3$ ). Für *cis*- $[\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_2(\text{BiEt}_3)_2]$  (17) ist die Linienbreite 125 Hz. Kopplungen zwischen dem Kern  $^{51}\text{V}$  und den anderen Quadrupolkernen wurden nicht beobachtet.

*Darstellung der Komplexe:* Darstellung, Eigenschaften und Analysendaten sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Im folgenden wird exemplarisch die für die vier gewählten Arbeitsweisen A–D repräsentative Darstellung der Komplexe 3, 11, 15 und 9/17 ausführlich beschrieben.

<sup>26)</sup> G. M. Bodner, Inorg. Chem. 14, 2694 (1975).

<sup>27)</sup> O. Stelzer und E. Unger, Chem. Ber. 108, 1247 (1975).

<sup>28)</sup> R. F. Fenske und R. J. DeKock, Inorg. Chem. 9, 1053 (1970).

Tab. 3. Darstellung der Komplexe 1–17, Eigenschaften und Analysendaten

Tetraethylammoniumpentacarbonyl-	Verfahren <sup>a)</sup> (Bestrahlungsdauer [min])	Ausb. dauer [%]	Konsistenz (Farbe)	Bruttoformel (Molmasse)	C	H	N	V	
-(dimethylphenylarsin)vanadat(–I) (3)	A (150)	80	Pulver (orangegeilb)	C <sub>21</sub> H <sub>31</sub> AsNO <sub>5</sub> V (503.35)	Ber. 50.11 Gef. 50.4	6.21 6.3	2.78 2.8	10.12 10.1	
-(triethylarsin)vanadat(–I) (5)	A (165)	60	Pulver (gelb)	C <sub>19</sub> H <sub>35</sub> AsNO <sub>5</sub> V (483.4)	Ber. 47.21 Gef. 47.0	7.30 6.9	2.90 3.2	10.54 10.5	
-(triethoxyarsin)vanadat(–I) (4)	A <sup>b)</sup> (40)		Schmiere (braungrün)	C <sub>19</sub> H <sub>35</sub> AsNO <sub>8</sub> V (531.4)					
-(triphenylarsin)vanadat(–I) (2) <sup>c)</sup>	A (180)		Pulver (orangegeilb)	C <sub>31</sub> H <sub>35</sub> AsNO <sub>5</sub> V (621.5)	Ber. 59.91 Gef. 60.2	5.68 5.6	2.25 2.4	8.20 8.4	
-(triethylstibin)vanadat(–I) (7)	A (60)	65	Pulver (gelb)	C <sub>19</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>5</sub> SbV (530.2)	Ber. 43.04 Gef. 43.3	6.65 6.6	2.64 2.8	9.61 10.0	
-(triethoxystibin)vanadat(–I) (8)	A <sup>b)</sup> (60)		Schmiere (graugrün)	C <sub>19</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>8</sub> SbV (578.2)					
-(triphenylstibin)vanadat(–I) (6) <sup>c)</sup>	A <sup>d)</sup> (120)	70	Pulver (orangegeilb)	C <sub>31</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>5</sub> SbV (674.3)	Ber. 55.22 Gef. 54.9	5.23 5.5	2.08 2.2	7.55 7.6	
-(triethylbismutin)vanadat(–I) (1)	A <sup>b)</sup> (60)		Schmiere (schwarzrot)	C <sub>19</sub> H <sub>35</sub> BiNO <sub>5</sub> V (617.4)					
Tricarbonyl(η <sup>5</sup> -cyclopentadienyl)-									
-(dimethylphenylarsin)vanadium(+I) (11)	B (45)	55	Kristalle (rubinrot)	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> AsO <sub>3</sub> V (382.2)	Ber. 50.29 Gef. 50.9	4.22 4.3	–	13.33 13.6	
-(triethylarsin)vanadium(+I) (12)	B (40)	55	Kristalle (rubinrot)	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> AsO <sub>3</sub> V (362.2)	Ber. 46.43 Gef. 46.2	5.57 4.3	–	14.07 14.2	

Tab. 3 (Fortsetzung)

Tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-	Verfahren <sup>a)</sup> (Bestrahlungsdauer [min])	Ausb. (Bestrahlungsdauer [%])	Konsistenz (Farbe)	Bruttoformel (Molmasse)	C	H	N	V
-(triethoxyarsin)vanadium(+I) (13)	<sup>c, b)</sup> (35)		Öl (dunkelrot)	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{AsO}_6\text{V}$ (410.1)	Ber. 61.68 Gef. 61.9	3.98 3.9	—	10.06 9.8
-(triphenylarsin)vanadium(+I) (10) <sup>b)</sup>	A (45)	85	Pulver (rotorange)	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{AsO}_3\text{V}$ (506.3)	Ber. 41.11 Gef. 41.6	4.93 5.1	—	12.45 12.3
-(triethylstibin)vanadium(+I) (15)	C (50)	35	Kristalle (rubinrot)	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{SbV}$ (409.0)				
-(triethoxystibin)vanadium(+I) (16)	<sup>c, b)</sup> (110)		Öl (dunkelrot)	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{SbV}$ (457.0)				
-(triphenylstibin)vanadium(+I) (14) <sup>d)</sup>	A (45)	80	Pulver (rotorange)	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{SbV}$ (553.1)	Ber. 56.46 Gef. 56.5	3.64 3.8	—	9.21 9.5
-(triethylbismutin)vanadium(+I) (9)	D (90)	30	Kristalle (rubinrot)	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{BiO}_3\text{V}$ (496.2)	Ber. 33.89 Gef. 34.2	4.06 4.4	—	10.27 10.5
cis-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- bis(triethylbismutin)vanadium(+I) (17)	D <sup>b)</sup> (90)		Pulver (grünbraun)	$\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{Bi}_2\text{O}_2\text{V}$ (764.4)				

a) Optimale Bestrahlungszeit für ca. 0,03 M Lösungen der Reaktionspartner.  
 b) Nicht analysenrein oder in für die Elementaranalyse unzureichenden Mengen isoliert.  
 c) Vgl. auch Lit. <sup>7)</sup> und <sup>8)</sup>.  
 d) Mit anschließender Reinigung auf Sephadex LH 20, wie unter Verfahren C beschrieben.  
 e) Durch Eindampfen des filtrierten und über Styragel gereinigten Ansatzes erhalten.  
 f) Vgl. auch Lit. <sup>6)</sup> und <sup>12)</sup>.

$[Et_4N][V(CO)_5AsMe_2Ph]$  (**3**); *Verfahren A*: 590 mg  $[Et_4N][V(CO)_6]$  (1.7 mmol) und 390 mg  $AsMe_2Ph$  (2.1 mmol) wurden in 110 ml THF bei Raumtemp. 2.5 h bestrahlt. Die orangefarbene Lösung wurde i. Vak. bei Raumtemp. auf 10 ml eingengt und unter Rühren langsam mit 30 ml n-Hexan versetzt. Der dabei ausfallende Komplex wurde abfiltriert, einmal mit 5 ml Hexan gewaschen, in 5 ml THF aufgenommen und mit 20 ml Hexan umgefällt. Nach dreimaligem Waschen des so erhaltenen reinen Produktes mit je etwa 3 ml Hexan wurde 4 h i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet.

$[\eta^5-CpV(CO)_3AsMe_2Ph]$  (**11**); *Verfahren B*: 1.11 g  $CpV(CO)_4$  (4.9 mmol) und 1.1 g  $AsMe_2Ph$  (6.0 mmol), gelöst in ca. 110 ml THF, wurden bei Raumtemp. 45 min bestrahlt. Die filtrierte, dunkelrote Lösung wurde auf ca. 2 ml eingengt, die dabei anfallende hochviskose Lösung mit 5 ml Toluol/Hexan (1:10) versetzt und 24 h bei 0°C gehalten. Die so erhaltenen Kristalle wurden dreimal mit je 3 ml n-Hexan gewaschen und sodann 4 h i. Hochvak. getrocknet.

$[\eta^5-CpV(CO)_3SbEt_3]$  (**15**); *Verfahren C*: 0.9 g  $CpV(CO)_4$  (3.9 mmol) und 0.92 g  $SbEt_3$  (4.4 mmol), gelöst in 110 ml THF, wurden bei Raumtemp. 50 min bestrahlt. Die Lösung wurde von festen Zersetzungsprodukten abfiltriert und auf ca. 2 ml eingengt, das verbleibende schwarzrote Öl unter Rühren mit 5 ml Toluol/Hexan (1:10) versetzt und erneut filtriert. Das Filtrat wurde bei Raumtemp. i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit 2 ml THF aufgenommen und auf eine für Arbeiten unter Stickstoff geeignete, mit Sephadex LH 20 (gequollen in THF) beschickte Säule (20 × 2.5 cm) gegeben. Die erste, dunkelrote Fraktion des THF-Eluats wurde auf 5 ml eingengt, mit 10 ml Hexan versetzt und 24 h bei -30°C gehalten. Der dabei in Form rubinroter Kristalle anfallende Komplex wurde abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Hexan gewaschen und 4 h i. Hochvak. getrocknet.

$[\eta^5-CpV(CO)_3BiEt_3]$  (**9**) und *cis*- $[\eta^5-CpV(CO)_2(BiEt_3)_2]$  (**17**); *Verfahren D*: 1.87 g  $CpV(CO)_4$  (8.2 mmol) und 2.54 g  $BiEt_3$  (8.6 mmol), gelöst in ca. 110 ml THF, wurden bei Raumtemp. 90 min bestrahlt, die Lösung filtriert, und das Lösungsmittel bei Raumtemp. i. Vak. abgezogen. Das verbleibende dunkelrote Öl wurde mit 3 ml THF aufgenommen und an einer mit Styragel 100 Å (gequollen in THF) beschickten Säule (20 × 2.5 cm) chromatographiert. Als erste Fraktion des THF-Eluats wurde eine grünbraune Lösung erhalten, aus der geringe Mengen **17** mit Hexan ausgefällt werden konnten. Die zweite dunkelrote Fraktion, die neben **9** noch etwas  $CpV(CO)_4$  enthielt, wurde auf ca. 2 ml eingengt und unter Rühren mit 5 ml n-Hexan versetzt. Nach 24stündigem Aufbewahren bei -30°C fiel **9** in Form rubinroter Kristalle an, die mit Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wurden.

[311/77]