

Redox- und Substitutionschemie von Komplexen [(CO)₄M – EMe₂]₂ mit M = V, Cr, Mn und E = P, As

Thomas Madach und Heinrich Vahrenkamp*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 2. Juni 1980

Zwischen den Komplexen [(CO)₄V – EMe₂]₂ (1), [(CO)₄Cr – EMe₂]₂ (2) und [(CO)₄Mn – EMe₂]₂ (3) mit E = P (a) oder As (b) lassen sich durch elektrochemische Redoxreaktionen isoelektronische Beziehungen herstellen. Die einzelnen Redoxpotentiale und die erreichbaren Oxidationsstufen sind in systematischer Weise von den Metall- und Brückenatomen abhängig. **1a** disproportioniert in Donor-Lösungsmitteln unter Bildung des anionischen Komplexes [(CO)₄V – PMe₂]₂[–], der auch durch Reduktion zugänglich und als Natriumsalz isolierbar ist. Substitutionen an **1** mit Phosphan- und Arsan-Liganden verlaufen leicht und stufenweise zu den Verbindungen V₂(PMe₂)₂(CO)₇L (6) und V₂(PMe₂)₂(CO)₆L₂ (7). Diese erlauben reversible Einelektronen-Übertragungen, deren Redoxpotentiale mit dem Donor/Akzeptor-Vermögen und dem Raumbedarf der Liganden korrelierbar sind.

Redox and Substitution Chemistry of Complexes [(CO)₄M – EMe₂]₂ with M = V, Cr, Mn and E = P, As

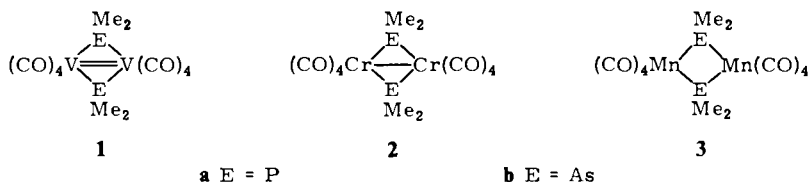
Among the complexes [(CO)₄V – EMe₂]₂ (1), [(CO)₄Cr – EMe₂]₂ (2), and [(CO)₄Mn – EMe₂]₂ (3) with E = P (a) or As (b) isoelectronic relations can be established by electrochemical redox reactions. The redox potentials and the accessible oxidation states depend systematically upon the metal and bridge atoms. **1a** disproportionates in donor solvents with formation of the anionic complex [(CO)₄V – PMe₂]₂[–] which is also obtainable by reduction and can be isolated as the sodium salt. Substitutions at **1** with phosphane and arsane ligands proceed smoothly and stepwise to give the compounds V₂(PMe₂)₂(CO)₇L (6) and V₂(PMe₂)₂(CO)₆L₂ (7). These allow reversible one-electron transfers, the redox potentials of which can be correlated with the donor/acceptor properties and the steric requirements of the ligands.

Elektrochemische Untersuchungen haben gezeigt, daß ligandenverbrückte Mehrkernkomplexe in vielen Oxidationsstufen zugänglich sind¹⁾. Einfache ein- und zweiker-nige metallorganische Komplexe erlauben dagegen wenige und zumeist nicht reversible Redox-Schritte^{2–4)}. Einen Zwischenzustand nehmen die doppelt ligandverbrückten Zweikernkomplexe ein, deren Bindung und Struktur noch relativ gut interpretierbar sind und die zudem eine nicht-triviale Redox-Chemie zeigen^{2,3,5,6)}. Da die Chemie der Metall-Metall-Bindungen viele Beispiele kennt für die Variation von Metall-Metall-Wechselwirkungen durch Variation der Elektronenzahl⁷⁾, bot es sich an, dieses Phänomen am Beispiel solcher möglichst einfacher Verbindungen detaillierter zu untersuchen.

Wir wählten für diese Untersuchung die Komplexe **1–3** sowie substituierte Derivate davon aus. Dies geschah einmal, weil **1–3** stöchiometriegleich und strukturverwandt

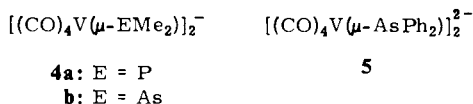
sind und die Molekülstrukturen von **1a**, **2a**, **2b** und **3a** bekannt sind^{8,9}). Dazu liegen EHMO^{10,11}) und parameterfreie MO-Berechnungen¹²) für die PH₂-verbrückten Grundkörper vor. Und schließlich ließen die in der Literatur erwähnten elektrochemischen^{13,14}) und präparativen¹⁵) Redox-Untersuchungen solcher Verbindungen auf erfolgreiche Messungen hoffen.

Die elektrochemischen Untersuchungen setzten die Synthese der Verbindungen voraus, die für **1b** und alle substituierten Derivate von **1a** noch nicht beschrieben war.



Redoxreaktionen der Komplexe 1 – 3

Zur Vervollständigung der Serie 1 – 3 fehlte **1b**. Es ließ sich in Analogie zu **1a**⁸) unschwer aus V(CO)₆ und Me₂AsH darstellen und ist **1a** in allen Belangen sehr ähnlich, vgl. Tab. 1. Mit **1a** teilt es auch die Eigenschaft, nur in unpolaren Lösungsmitteln beständig zu sein, während es in Donor-Solventien noch rascher als ersteres zersetzt wird. Diese Zersetzung von **1a** und **b** ist wie bei V(CO)₆¹⁶) eine Redoxdisproportionierung. Dabei vermuten wir als Oxidationsprodukt solvatisierte Vanadium-Kationen, während das Reduktionsprodukt jeweils das Anion **4a** bzw. **b** des Zweikernkomplexes **1** ist. Für **4a** gelang die Reindarstellung dieses anionischen Komplexes und seine Isolierung als Natriumsalz auch unter Vermeidung der Disproportionierungsreaktion: **1a** ließ sich im Stile einer Redox titration mit Natriumnaphthalid stöchiometrisch in **4a** umwandeln. **4b** wurde bisher nur spektroskopisch identifiziert.



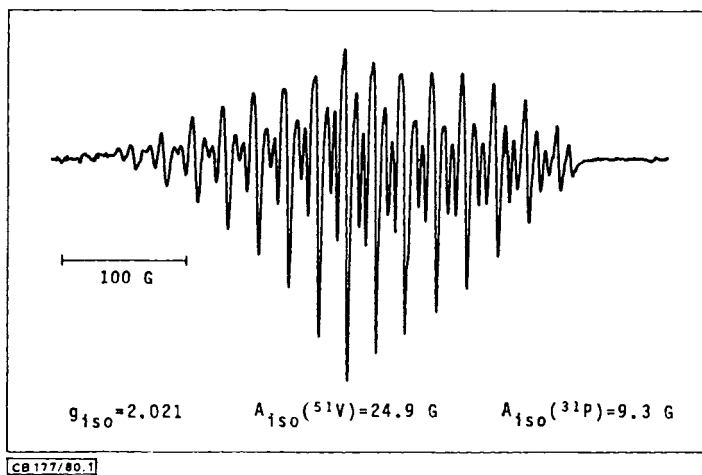
Tab. 1. Eigenschaften der Komplexe 1 und 4

	Farbe	$\delta(\text{EMe}_2)^{\text{a}}$	$\nu(\text{CO})^{\text{b}}$			
1a	dunkelblau	2.38 ($J = 9.4$ Hz)	1987 st	1975 sst	1942 m	1916 m
1b	dunkelgrün	2.45	1988 st	1974 sst	1942 m	1913 m
4a	schwarzbraun	–	1897 sst	1850 m		
4b ^c	braun	–	1940 ss	1895 sst	1840 m	

^a) In Benzol, int. TMS, ppm. – ^b) **1** in Cyclohexan, **4** in 1,2-Dimethoxyethan. – ^c) Im Reaktionsgemisch.

Tab. 1 belegt anhand der Stoffeigenschaften und Spektren die Verwandtschaft von **1a** und **b** bzw. **4a** und **b**. Das Natriumsalz von **4a** lieferte das in Abb. 1 wiedergegebene ESR-Spektrum. Es stellt ein System von 15 Triplets dar, das durch Kopplung des Elektronenspins mit den Kernspins der beiden V-Atome ($I = 7/2$) und P-Atome ($I = 1/2$)

zustandekommt. Das Fehlen einer beim Anion von **2a** beobachteten¹⁴⁾ Spinkopplung zu den CH_3 -Gruppen belegt, daß das LUMO von **1a**, in dem sich das ungepaarte Elektron befindet, im V_2P_2 -Gerüst lokalisiert ist. Die leichte Bildung der Anionen **4** nimmt ein Ergebnis der elektrochemischen Messungen vorweg, und sie korrespondiert mit der Existenz des verwandten Dianions **5**¹⁵⁾.

Abb. 1. ESR-Spektrum von **4a**

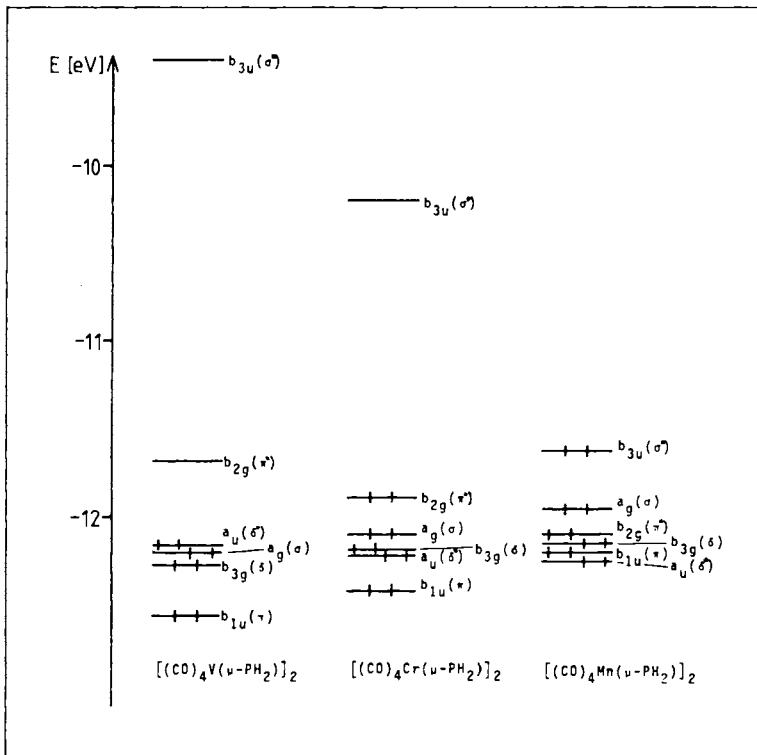
Tab. 2. Redox-Schritte der Komplexe 1–3 (Potentiale gegen Ag/AgCl)

	erreichbare Ox.-Stufen	$E_{1/2}$ (V)	Reversibilität
1a	-2	-1.04	rev.
	-1	-0.35	rev.
	>3 ^{a)}	> +0.7	Zers.
1b	-2	-0.89	rev.
	-1	-0.29	rev.
	>3 ^{a)}	> +0.6	Zers.
2a	-2	-1.36	chem. rev.
	+1 ^{b)}	+1.06	rev.
	>4 ^{a)}	> +1.8	Zers.
2b	-2	-1.02	chem. rev.
	+1 ^{b)}	+1.14	rev.
	>5 ^{a)}	> +1.6	Zers.
3a	-2	-1.80	irrev.
	+2	+0.90	irrev. ^{c)}
3b	-2	-1.43	irrev.
	+2	+0.56	irrev.

a) Zahl der übertragenen Elektronen. – b) Diese Spezies sind in Lösung nicht stabil. – c) Bei großer Scan-Rate elektrochemisch reversibel.

Tab. 2 faßt die wichtigsten Elektrochemie-Daten zusammen. **1a** und **b** disproportionierten auch in dem zur Elektrochemie verwendeten Lösungsmittel Benzonitril und mußten deshalb rasch vermessen werden. Bei **2** und **3** waren die Messungen unproble-

matisch. Für die bereits beschriebene Reduktion von **2a** entspricht unser Ergebnis dem publizierten^{2,14}). In allen drei Fällen verhalten sich die phosphor- und arsenverbrückten Komplexe **a** und **b** sehr ähnlich. Eine Verwandtschaft der drei Typen **1**, **2** und **3** untereinander besteht jedoch nicht. Vielmehr streben benachbarte Komplexe durch Redoxreaktionen aufeinander zu, d. h. die Reduktion von **1** und die Oxidation von **2** (in zwei Einelektronen-Schritten) sowie die Reduktion von **2** und die Oxidation von **3** (in einem Zweielektronen-Schritt) verlaufen gleich, und außerhalb des gemeinsamen Bereichs (d. h. bei der Oxidation von **1** und der Reduktion von **3**) sind nur irreversible Redox-Schritte möglich. Die bestehenden isoelektronischen Beziehungen ($1-2^{2+}$, $1^- - 2^+$, $1^{2-} - 2$, $2-3^{2+}$, $2^- - 3^+$, $2^{2-} - 3$) werden damit bis auf diejenige zwischen 2^- und 3^+ elektrochemisch verifiziert. Dies entspricht den Konsequenzen der 18-Elektronen-Regel, die verlangt, daß bei Variation der Elektronenzahl innerhalb dieser Serie strukturverwandter Komplexe sich nur das Ausmaß der Metall-Metall-Wechselwirkung ändert. Auch die Tatsache, daß drei der vier möglichen Redox-Schritte zwischen **1** und **2** reversibel sind, während **2** nur chemisch reversibel in 2^{2-} und **3** nur irreversibel in 3^{2+} umgewandelt werden kann, ist plausibel deutbar: **1a** und **2a** sind strukturell ähnlich, die beobachteten Elektronenübertragungen also mit geringeren molekularen Veränderungen verbunden, während das Verschwinden der Metall-Metall-Bindung beim Über-



CB 177/80.2

Abb. 2. MO-Schema der Komplexe $[(CO)_4M-\mu-PH_2]_2$ ($M = V, Cr, Mn$)¹¹⁾

gang von **2a** nach **3a** (bzw. $2a^{2-}$) eine deutliche Veränderung der Molekülstruktur bewirkt⁸⁾.

Einige Details im Redoxverhalten von **1**–**3** werden mit Hilfe der MO-Diagramme der PH_2 -verbrückten Komplexe^{10–12)} verständlich, vgl. Abb. 2. Sie bestätigen zunächst durch die geringe Variation der betroffenen Orbitalenergien zwischen den Komplexen **1** und **2** deren leichte Umwandelbarkeit und durch die große Variation zwischen **2** und **3** das hier beobachtete Fehlen vollständig reversibler Redox-Vorgänge. Sie erklären weiter, daß von **1** über **2** nach **3** die Reduktion zunehmend schwerer wird und speziell bei **3** schon zur Besetzung Metall-Ligand-antibindender Niveaus führt. Für die Oxidationen sind dagegen weniger große Potentialdifferenzen zu erwarten, und die Tatsache, daß bei **1** und **2** Mehrelektronen-Oxidationen eintreten, wird mit der dichten Folge der zu entleerenden Orbitale verständlich.

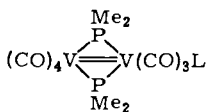
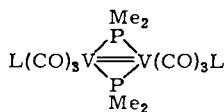
Auch der Einfluß der Brückenatome auf die Redoxpotentiale wird deutlich. So unterscheiden sich die Potentiale der Oxidationsvorgänge bei **1a** und **1b** bzw. **2a** und **2b** wenig, während **3b** deutlich leichter als **3a** oxidiert wird. Dies korreliert damit, daß bei **1** und **2** Orbitale entleert werden (a_u bzw. b_{2g}), die vorwiegend Metall-d-Orbital-Charakter haben^{10,11)}, während an dem bei **3** zu entleerenden b_{3u} -Orbital auch Brückenatom-Orbitale beteiligt sind. Umgekehrt unterscheiden sich die Potentiale der Reduktionsvorgänge bei **1a** und **b** wenig, während **2b** deutlich leichter als **2a** und **3b** deutlich leichter als **3a** reduziert werden. Hier ist bei **1** wiederum das b_{2g} -Niveau betroffen, während bei **2** das b_{3u} -Niveau und bei **3** ein Metall-Ligand-antibindendes Niveau aufzufüllen ist. Die Beobachtung, daß fast alle Arsenkomplexe leichter oxidiert *und* reduziert werden als die entsprechenden Phosphorkomplexe, kann jedoch nicht mit den MO-Diagrammen erklärt werden. Denn dann müßten für die Reduktionsvorgänge die betroffenen Orbitale der As-Komplexe stets unter und für die Oxidationsvorgänge stets über denjenigen der P-Komplexe liegen.

Daß die Orbitalenergien nicht die einzigen Bestimmungsgrößen für die Redoxpotentiale sind, geht auch daraus hervor, daß sie durch diskrete Energiestufen die mögliche Existenz von 2^- und 3^+ nahelegen¹²⁾. Beide werden in den Voltammogrammen nicht beobachtet; durch chemische Reaktionen konnte jedoch $2a^-$ erhalten werden¹⁴⁾. Und schließlich widerspricht das ESR-Spektrum von $1a^-$ (s. o.) auch dem EHMO-Schema von $1a^{11)}$. Denn das LUMO von $1a$, in dem das ungepaarte Elektron sich aufhalten sollte, ist das b_{2g} -Orbital, an dem die Brückenatom-Orbitale keinen Anteil haben sollten, was aber der beobachteten Kopplung mit den beiden ^{31}P -Kernen widerspricht. Während also grobe Effekte bezüglich der Oxidationsstufen und Redoxpotentiale bei **1**, **2** und **3** qualitativ und quantitativ deutbar sind, zeigen einzelne Details noch Mängel im Verständnis der beobachteten Phänomene auf.

Derivate von **1a** mit Donorliganden

Phosphansubstituierte Derivate von **3a** sind uns nicht bekannt, bei **2a** und seinen Homologen sind zur CO-Substitution drastische Bedingungen nötig¹⁷⁾. $1a$ ist dagegen sehr substitutionslabil. Dies fiel bereits bei seiner Darstellung auf, bei der ein Überschuß der Ausgangsverbindung $PHMe_2$ unbedingt zu vermeiden ist. Dies zeigt sich auch in seiner Redoxdisproportionierung (s. o.), die mit einer Substitution beginnt und als deren Primärstufen in Benzonnitril die mono- und disubstituierten Abkömmlinge **6k**

und **7k** elektrochemisch erfassbar, aber nicht isolierbar waren. Die damit angedeutete leichte Zugänglichkeit weiterer Donorligand-Derivate von **1a** gab Anlaß, deren präparative und Redox-Chemie näher zu untersuchen.

**6** (isoliert **b, d, e, f, h-j**)**7** (isoliert **a, c, d, f, g**)

	L
a	PMe ₃
b	PBu ₃
c	PMePh ₂
d	PHMe ₂
e	PHPh ₂
f	P(OMe) ₃

	L
g	P(OPh) ₃
h	AsHMe ₂
i	AsMe ₂ -MoCp(CO) ₂ PMe ₃
j	AsMe ₂ -WCp(CO) ₂ PMe ₃
k	PhCN

Es zeigte sich, daß Phosphan- und Arsanliganden an **1a** stufenweise CO substituieren unter Bildung der Derivate **6** und **7**. Die Reaktionen verliefen bei Raumtemperatur und konnten so gelenkt werden, daß die schwerer löslichen Derivate auskristallisierten. Nur in Ausnahmefällen (**6d, f, h, 7a, d, f, g**) konnte aber gezielt eine Verbindung erhalten werden. Das Normale war die Bildung von Gemischen, die **6, 7** und Zersetzungsprodukte enthielten und die mit den gängigen Methoden nicht aufzutrennen waren. Aus solchen Gemischen konnten Kristalle von **6b, e, i** und **j** sowie **7c** mechanisch ausgelesen werden, in Lösung ließen sich **7b** und **e** identifizieren. In einigen Fällen überwog die Bildung von Zersetzungsprodukten, so z. B. beim Einsatz von Triphenylphosphan, was der Anlaß zur Verwendung der Diphenylphosphor-Liganden PHPh₂ und PMePh₂ war.

Die Ursache für die Synthese- und Trennprobleme sehen wir in der Labilität der Komplexe **6** und **7**, die alle Liganden betrifft. So wandelten sich auch einige reine Komplexe **6** oder **7** in Lösung wieder in Gemische von **1a, 6, 7** und Zersetzungsprodukten um, und osmometrische Molmassebestimmungen ergaben wegen der damit einhergehenden Vergrößerung der Teilchenzahl regelmäßig zu kleine Werte. Daß auch gute Donorliganden wieder abdissoziieren, konnte durch Reaktion von **6d** mit CO unter Druck belegt werden, die bei Verwendung von Methyljodid zum Abfangen des Dimethylphosphans zu **1a** zurückführte.

Die IR- und NMR-Spektren der neuen Komplexe (Tab. 3) entsprechen den Zusammensetzungen der Verbindungen. PH-Gruppen ließen sich NMR-spektroskopisch nicht nachweisen und ³¹P-NMR-Spektren nicht erhalten, was wir auf Einflüsse durch die Vanadin-Quadrupol-Kerne zurückführen. Die Baugruppen der metallorganischen Liganden¹⁸⁾ in **6i** und **j** sind deutlich zu erfassen und belegen damit die Existenz dieser Dreikernkomplexe. Bezüglich der Molekülstrukturen von **6** und **7** sind die spektroskopischen Daten uneindeutig. In allen Fällen ergeben die verbrückenden PMe₂-Gruppen nur ein NMR-Signal. Dies ist bei **6** mit keiner der möglichen Strukturen⁸⁾ und bei **7** nur mit einer *trans*-Anordnung der Liganden L (bis-axial oder bis-äquatorial) zu vereinba-

Tab. 3. Spektren der Komplexe 6 und 7 (NMR: Benzol, int. TMS, ppm/Hz, D = Doublet, M = Multipl, IR: Cyclohexan, cm^{-1})

	$\mu\text{-PMe}_2$: δ/J	L: δ/J	$\nu(CO)$												
6b	2.62/8.4 D	0.8, 1.2 M	2022 m	1960 st	1932 st	1898 st	1854 st								
6d	2.37/8.6 D	0.31/6.5, 8.5 DD	2018 m	1950 sst	1918 st	1895 m	1860 m								
6e	2.34/8.4 D	7.0 M	2016 m	1950 sst	1928 st	1905 s	1868 m								
6f	2.58/9.5 D	2.91/10.3 D	2028 s	2015 s	1970 Sch	1961 sst	1937 st	1901 st	1868 st						
6h	2.37/9.0 D	0.38/5.8 D	2018 m	1965 Sch	1955 sst	1925 st	1905 s	1870 m							
6i	2.73/8.9 D	4.51/1.6 D, 1.85, 0.80/9.6 D	2020 s	1960 Sch	1948 sst	1940 s	1935 s	1890 s	1860 st						
6j	2.73/8.5 D	4.54/1.7 D, 1.93, 0.90/9.9 D	2020 s	1970 Sch	1956 sst	1940 m	1897 m	1857 st							
7a	2.50/8.0 D	0.78/7.2 D	1981 st	1930 sst	1891 st	1876 st	1858 m	1842 st							
7b ^a)	2.75/9.0 D	1.0 M	2022 m	1960 st	1950 Sch	1932 st	1914 m	1898 st	1854 st						
7c	2.23/8.5 D	7.1 M, 1.46/6.2 D	1973 m	1922 st	1886 m	1872 m	1842 st								
7d	2.40/8.4 D	0.66/6.1, 7.0 DD	1981 st	1931 sst	1914 s	1896 st	1881 st	1862 m	1847 m						
7e ^a)	2.48/7.8 D	7.0 M	2016 m	1960 st	1950 sst	1932 Sch	1928 st	1905 s	1868 m						
7f	2.78/9.6 D	3.12/10.4 D	1991 m	1941 sst	1909 st	1890 s	1851 st								
7g	2.90/9.4 D	6.9 M	1990 s	1953 m	1940 sst	1908 m	1878 m								

a) Im Gemisch mit dem monosubstituierten Komplex.

ren. Für letzteres haben die IR-Spektren von **7** aber deutlich zu viele Banden¹⁹⁾. Möglicherweise liegt Fluktuation oder ein rascher Austausch der Liganden vor, wobei die NMR-Spektren nur Durchschnittswerte und die IR-Spektren die einzelnen Isomeren erfassen. Wir nehmen an, daß äquatoriale Substitution energetisch günstiger ist, da in den axialen Positionen schon zwei Carbonylgruppen einen kürzeren als den van-der-Waals-Abstand haben⁸⁾, und da äquatoriale Substitution auch in Derivaten von $\text{Mo}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-PMe}_2)_2$ bevorzugt wird²⁰⁾.

Elektrochemie der substituierten Vanadiumkomplexe

Wie der Ausgangskomplex **1a** sind auch alle Komplexe **6** und **7** reversibel in die Monoanionen zu überführen, während die Bildung der Dianionen hier elektrochemisch irreversibel ist. Die Potentiale der reversiblen Redoxschritte sind eindeutig definierte thermodynamische Größen. Sie sollten deshalb im Sinne einer linearen Freie Enthalpie-Beziehung von den charakteristischen Eigenschaften der Liganden L, nämlich ihrem Donor-Vermögen und ihrer Raumbanspruchung, abhängen. Damit besteht erstmalig Gelegenheit, diese vieldiskutierten Ligandeneigenschaften^{21,22)} mit elektrochemischen Methoden genauer zu erfassen. Bisherige derartige Messungen^{23–26)} waren entweder durch irreversible Redoxvorgänge oder durch eine limitierte Auswahl von Donorliganden eingeschränkt.

In Tab. 4 sind die für die folgende Diskussion verwendeten Größen zusammengestellt. Dabei ist Δ_1 die Potentialdifferenz für den ersten Reduktionsschritt zwischen **1a** und **6** bzw. **7**, Δ_{12} die Potentialdifferenz zwischen den ersten und zweiten Reduktionsschritten von **6** oder **7**, Δ_{HNP} das durch Neutralisationstiteration in Nitromethan bestimmte Donorvermögen des Liganden²⁷⁾ und KW die als Kegelwinkel definierte Raumerfüllung des Liganden²²⁾. Die der einfachen Erwartung entsprechenden Ergebnisse aus Tab. 4 sind die mit zunehmendem Donorvermögen der Phosphanliganden zunehmende Erschwerung der Reduktion, der in der gleichen Richtung gehende Effekt durch Vermehrung der Zahl der Donorliganden und der im Vergleich zu den Phosphor- oder Arsenliganden kleinere Effekt des Benzonitrils.

Tab. 4. Potentialinkremente und Ligandparameter für die Komplexe **6** und **7**

6, 7	L	$\Delta_1(6)$ V	$\Delta_1(7)$ V	$\Delta_{12}(6)$ V	$\Delta_{12}(7)$ V	Δ_{HNP} mV	KW Grad
a	PMe_3	–	0.77	–	0.64	114	118
b	PBu_3	0.30	0.63	0.80	0.80	131	132
c	PMePh_2	–	0.56	–	0.75	281	136
d	PHMe_2	0.34	0.67	0.66	0.66	–	–
e	PHPh_2	0.28	0.53	0.70	0.76	–	128
f	$\text{P}(\text{OMe})_3$	0.26	0.51	0.64	0.62	520	107
g	$\text{P}(\text{OPh})_3$	–	0.40	–	0.71	875	128
h	AsHMe_2	0.30	–	0.68	–	–	–
i	$\text{AsMe}_2\text{MoCp}(\text{CO})_2\text{PMe}_3$	0.29	–	0.77	–	–	–
j	$\text{AsMe}_2\text{WCp}(\text{CO})_2\text{PMe}_3$	0.28	–	0.71	–	–	–
k	PhCN	0.23	0.44	0.66	0.79	–	–

Bemerkenswert ist, daß in den Fällen, in denen mono- und disubstituierte Komplexe vermessen wurden, die Δ_1 -Werte der Komplexe **7** recht genau doppelt so groß sind wie

die der Komplexe **6**, der Potentialeinfluß der Donorliganden also additiv ist. Das entspricht der mit Hilfe der MO-Diagramme erläuterten Aussage, daß der ganze Komplex und nicht einzelne Metallatome dem Redoxvorgang unterliegen. Es berechtigt auch zu der rechnerischen Ermittlung der Δ_1 -Werte für die nicht vermessenen Komplexe **6a**, **c** und **g** aus denen für **7a**, **c** und **g**. Weiter fällt auf, daß die Δ_{12} -Werte sich zwischen **6** und **7** nur wenig unterscheiden, das Additivitäts-Phänomen also auch für die Potentiale der zweiten (irreversiblen) Reduktion gilt. Im weiteren wird daher, wo möglich, von Durchschnittsbeträgen der Δ_{12} -Werte ausgegangen. Und schließlich ordnen sich die Arsenliganden mit etwas geringerem Donorvermögen als die Organophosphane ein. Dies ist für **6i** und **j** überraschend, denn die Bindung des Arsens an die elektropositiven Organometall-Gruppen $MCP(CO)_2PMe_3$ sollte sein Donorvermögen deutlich erhöhen.

Die wesentliche qualitative Aussage aus Tab. 4 besteht darin, daß es genügt, nur einen Komplex **6** oder **7** zu vermessen, um die wichtigen Größen Δ_1 und Δ_{12} zu bekommen. Quantitativ ist Δ_1 das Maß für das Donorvermögen aller eingesetzten Liganden und Δ_{12} ein Ausdruck für die Raumbeanspruchung einer Klasse verwandter Liganden. Ersteres wird deutlich aus Abb. 3a, in der die Δ_{HNP} -Werte der Phosphanliganden den Δ_1 -Werten gegenübergestellt sind, wobei sich mit Ausnahme der Daten für PMe_3 eine gute lineare Beziehung ergibt. Letzteres beruht auf der Annahme, daß **1a** bei Reduktion gedehnt wird, da die Metall-Metall-Bindungsordnung sinkt, wie es auch bei ähnlichen Komplexen beobachtet wurde^{12,28}). Raumerfüllende Liganden sollten diesen Vorgang erleichtern, da durch ihn sterische Spannungen vermindert werden. Und zwar sollte dies für den ersten Reduktionsschritt, der die größere geometrische Veränderung bringt, stärker ausgeprägt sein als für den zweiten. Anders ausgedrückt, sollte die Übertragung des ersten Elektrons durch voluminöse Liganden stärker begünstigt werden als die des zweiten. Während also der dominierende elektronische Effekt der Phosphanliganden sich in der Größe der Potentiale zeigt, liegt ihr weniger deutlicher sterischer Effekt in der Differenz zwischen den Potentialen des ersten und zweiten Reduktionsschrittes, dem Δ_{12} -Wert. Abb. 3b macht durch den Vergleich der Δ_{12} -Werte mit den Kegelwinkeln deutlich, daß diese Deduktion, die auf nicht vollständig beweisbaren Annahmen beruht, zu einer akzeptablen Übereinstimmung mit bekannten Größen führt.

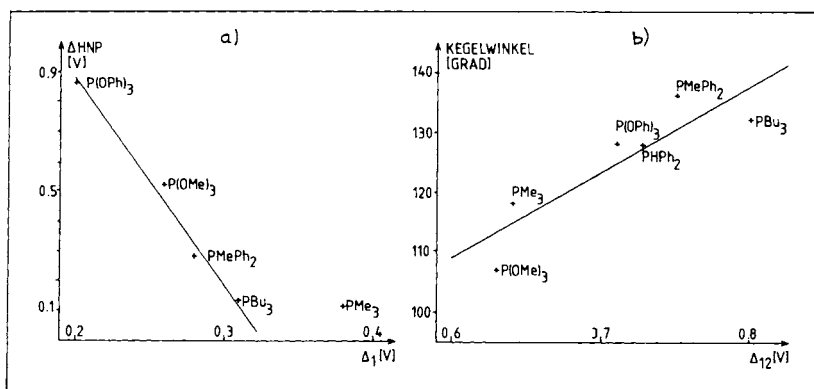


Abb. 3. a) Maßzahlen für das Donorvermögen, b) Maßzahlen für den Raumbedarf der Phosphorliganden

Es sollte deshalb mit solchen Messungen auch möglich sein, die bisher unbekannte Raumerfüllung anderer Liganden halbquantitativ zu bestimmen, ein weiteres Argument zum Nutzen der Elektrochemie für metallorganische Verbindungen.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken²⁹⁾ und die Durchführung der elektrochemischen Messungen¹⁾ waren wie beschrieben. Ausgangsverbindungen wurden gekauft bzw. nach beschriebenen Methoden dargestellt.

Bis[tetracarbonyl- μ -(dimethylarsenido)-vanadium](V–V) (1b): 300 mg (1.4 mmol) $V(CO)_6$ in 125 ml Benzol wurden mit 1.4 mmol einer 1 M Lösung von $AsMe_2H$ in Benzol versetzt. Nach 4 h Rühren im Dunkeln wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Nach Filtrieren und Kühlen mit Trockeneis kristallisierten 345 mg (92%) dunkelgrünes **1b** vom Schmp. 70°C, die durch Abpipettieren vom Lösungsmittel befreit und i. Vak. getrocknet wurden.

$C_{12}H_{12}As_2O_8V_2$ (535.9) Ber. C 26.89 H 2.26 V 19.0 Gef. C 27.31 H 2.27 V 18.5

Zersetzung von 1a und b in polaren Lösungsmitteln: Lösungen von **1a** und **b** in THF, Acetonitril oder 1,2-Dimethoxyethan zeigten IR-spektroskopisch die sofort beginnende Zersetzung. Bei **1a** waren nach etwa 15 min, bei **1b** nach weniger als 5 min nur noch die IR-Banden von **4a** bzw. **b** zu erkennen. In Benzonitril dauerte das vollständige Verschwinden von **1a** länger als 1 h, das von **1b** weniger als 10 min. Bei **1a** war elektrochemisch die Bildung von **4a** eindeutig nachzuweisen. Daneben traten vorübergehend je zwei Reduktionsvorgänge auf (Tab. 4 und 7), die wir den Komplexen **6k** und **7k** zuschreiben.

Bis(1,2-dimethoxyethan)natrium-bis[tetracarbonyl- μ -(dimethylphosphido)-vanadat]: Zu der blauen Lösung von 450 mg (1.00 mmol) **1a** in 150 ml Pentan wurde langsam eine Lösung von 150 mg (1.00 mmol) Natriumnaphthalid in 50 ml THF getropft, bis am Äquivalenzpunkt die Farbe der Lösung nach gelbbraun umschlug. Flüchtige Bestandteile wurden i. Vak. entfernt, der Rückstand wurde mit zweimal 20 ml Pentan gewaschen und dann in 15 ml 1,2-Dimethoxyethan aufgenommen. Nach Filtrieren und Kühlen auf –20°C kristallisierten 415 mg (63%) braunschwarzes $Na(C_4H_{10}O_2)_2[(CO)_4V - PMe_2]_2$ vom Schmp. 205°C.

$C_{20}H_{32}NaO_{12}P_2V_2$ (651.3) Ber. C 36.88 H 4.95 V 15.6 Gef. C 36.65 H 5.35 V 17.0

Tab. 5. Darstellung der Komplexe **6** und **7**

	mg	1a mmol	Reagens	mmol	Pentan ml	Zeit h	Vari- ante	Ausbeute mg	%
6b	380	0.85	PBu ₃	0.85	60	96	A	53	10
6d	120	0.27	PHMe ₂	0.27	20	6	B	114	88
6e	190	0.42	PHPh ₂	0.42	30	72	A	51	20
6f	205	0.46	P(OMe) ₃	0.46	30	30	C	70	28
6h	190	0.42	AsHMe ₂	0.42	30	6	D	62	28
6i	380	0.85	a)	0.85	60 ^{c)}	360	A	69	10
6j	345	0.77	b)	0.77	60 ^{c)}	360	A	66	10
7a	140	0.31	PMe ₃	0.63	25	5	B	119	70
7c	340	0.76	PMePh ₂	1.52	50	144	A	70	12
7d	130	0.29	PHMe ₂	0.58	25	5	B	126	84
7f	165	0.37	P(OMe) ₃	0.73	30	72	C	94	40
7g	160	0.36	P(OPh) ₃	0.72	30	72	C	123	34

a) $AsMe_2MoCp(CO)_2PMe_3$. – b) $AsMe_2WCp(CO)_2PMe_3$. – c) Benzol als Lösungsmittel.

Tab. 6. Charakterisierung der Komplexe **6** und **7**

Komplex	Name	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	C	H	M
6b	Tricarbonyl-bis(μ -dimethylphosphido)-(tetracarbonylvanadium)(tributylphosphan)-vanadium(V-V)	blau-violett	78	$C_{23}H_{39}O_7P_3V_2$ (622.4)	Ber. 44.39 Gef. 44.34	6.32 6.57	V 16.4 V 15.9
6d	Tricarbonyl(dimethylphosphan)-bis(μ -dimethylphosphido)-(tetracarbonylvanadium)-vanadium(V-V)	blau-violett	182 (Zers.)	$C_{13}H_{19}O_7P_3V_2$ (482.1)	Ber. 32.39 Gef. 32.87	3.97 4.03	V 21.1 V 20.9
6e	Tricarbonyl-bis(μ -dimethylphosphido)-(dimethylphosphan)(tetracarbonylvanadium)-vanadium(V-V)	blau	123	$C_{23}H_{33}O_7P_3V_2$ (606.2)	Ber. 45.57 Gef. 46.70	3.82 3.91	V 16.8 V 16.1
6f	Tricarbonyl-bis(μ -dimethylphosphido)-(tetracarbonylvanadium)(trimethoxyphosphan)-vanadium(V-V)	schwarz-blau	116	$C_{14}H_{21}O_{10}P_3V_2$ (544.1)	Ber. 30.90 Gef. 30.96	3.89 3.87	V 18.7 V 18.4
6h	Tricarbonyl(dimethylarsan)-bis(μ -dimethylphosphido)-(tetracarbonylvanadium)-vanadium(V-V)	blau-violett	164 (Zers.)	$C_{13}H_{19}AsO_7P_2V_2$ (526.0)	Ber. 29.68 Gef. 28.58	3.64 3.54	V 19.4 V 19.9
6i	Tricarbonyl(dicarbonyl(cyclopentadienyl)-(trimethylphosphan)molybdän)- μ -(dimethylarsenido)-bis(μ -dimethylphosphido)-(tetracarbonylvanadium)vanadium(V-V)	dunkelgrün	128 (Zers.)	$C_{23}H_{32}AsMoO_9P_3V_2$ (818.2)	Ber. 33.76 Gef. 33.83	3.94 4.00	Mo 11.73 Mo 12.21
6j	Tricarbonyl(dicarbonyl(cyclopentadienyl)-(trimethylphosphan)wolfram)- μ -(dimethylarsenido)-bis(μ -dimethylphosphido)-(tetracarbonylvanadium)vanadium(V-V)	dunkelgrün	124 (Zers.)	$C_{23}H_{32}AsO_9P_3V_2W$ (906.1)	Ber. 30.49 Gef. 29.92	3.56 3.76	W 20.29 W 19.52
7a	Bis(tricarbonyl-bis(μ -dimethylphosphido)-(trimethylphosphan)vanadium)(V-V)	dunkelblau	176 (Zers.)	$C_{16}H_{30}O_6P_4V_2$ (544.2)	Ber. 35.31 Gef. 35.04	5.56 5.73	V 18.7 V 18.4
7c	Bis(tricarbonyl-bis(μ -dimethylphosphido)-(methylphenylphosphan)vanadium)(V-V)	dunkelgrün	174 (Zers.)	$C_{36}H_{38}O_8P_4V_2$ (792.5)	Ber. 54.56 Gef. 54.76	4.83 4.82	V 12.9 V 12.6
7d	Bis(tricarbonyl(dimethylphosphan)-bis(μ -dimethylphosphido)-vanadium)(V-V)	dunkelblau	182 (Zers.)	$C_{14}H_{26}O_8P_4V_2$ (516.1)	Ber. 32.58 Gef. 32.78	5.08 5.33	V 19.7 V 19.3
7f	Bis(tricarbonyl-bis(μ -dimethylphosphido)-(trimethoxyphosphan)vanadium)(V-V)	blau-violett	105	$C_{16}H_{30}O_{12}P_4V_2$ (640.2)	Ber. 30.02 Gef. 29.99	4.72 4.71	V 15.9 V 15.8
7g	Bis(tricarbonyl-bis(μ -dimethylphosphido)-(triphenoxyphosphan)vanadium)(V-V)	blau-violett	153	$C_{46}H_{42}O_{12}P_4V_2$ (1012.6)	Ber. 54.46 Gef. 54.50	4.18 4.29	V 10.1 V 9.9

Tab. 7. Elektrochemische Daten der untersuchten Komplexe (Benzonitril, 0.1 M Tetra-n-butylammonium-perchlorat (TBAP); $E_{1/2}$ in V, bezogen auf das Potential der Ag/AgCl-Elektrode; $|E_{3/4} - E_{1/4}| \cdot n$ in mV; n in F/mol; (n) coulometrisch bestimmt; D in mA/mol; ΔE_p in mV)

Komplex	Redoxschritt	$E_{1,2}$	$ E_{3/4} - E_{1/4} \cdot n$	n	(n)	D	ΔE_p	i_{pa}/i_{pc}
<u>1a</u>	1. Oxidation	ab +0.7V	Strom-Spannungskurve	schlecht	definiert (n=3)			
	1. Reduktion	-0.35	62	1	0.8	2.0	60	1.04
	2. Reduktion	-1.04	63	1		1.9	60	0.98
<u>1b</u>	1. Oxidation	ab +0.6V	Strom-Spannungskurve	schlecht	definiert (n=3)			
	1. Reduktion	-0.29	59	1		2.0	60	1.05
	2. Reduktion	-0.89	60	1		2.0	62	0.94
<u>2a</u>	1. Oxidation	+1.06	60	1	1.3(2)	2.2	65	0.98
	2. Oxidation	ab +1.0V	Strom-Spannungskurve	schlecht	definiert (n=3)			
	1. Reduktion	-1.36	118	2		4.2	145	0.90
<u>2b</u>	1. Oxidation	+1.14	58	1		2.2	60	1.03
	2. Oxidation	ab +1.6V	Strom-Spannungskurve	schlecht	definiert (n=4)			
	1. Reduktion	-1.02	210	2		4.1	335	0.63
<u>3a</u>	1. Oxidation	+0.90	128	2	1.94	4.4	75 ^{a)} 38 ^{b)}	1.78 ^{a)} 1.02 ^{b)}
	1. Reduktion	-1.80	110	2		4.2	irrev.	irrev.
	1. Oxidation	+0.56	130	2		4.3	irrev.	irrev.
<u>3b</u>	1. Reduktion	-1.43	114	2		4.1	irrev.	irrev.
	1. Oxidation	ab +0.3V	Strom-Spannungskurve	schlecht	definiert (n=2)			
	1. Reduktion	-0.65	60	1		1.9	65	0.98
<u>6b</u>	2. Reduktion	-1.45	70	1		1.8	irrev.	irrev.
	1. Oxidation	+0.52	136	2		3.8	irrev.	irrev.
	1. Reduktion	-0.69	59	1		2.1	65	0.95
<u>6d</u>	2. Reduktion	-1.35	67	1		1.9	irrev.	irrev.
	1. Oxidation	ab +0.3V	Strom-Spannungskurve	schlecht	definiert (n=2)			
	1. Reduktion	-0.63	63	1		2.1	60	0.96
<u>6e</u>	2. Reduktion	-1.33	68	1		1.8	irrev.	irrev.
	1. Oxidation	+0.39	143	2		3.9	irrev.	irrev.
	1. Reduktion	-0.61	60	1		2.2	60	0.97
<u>6f</u>	2. Reduktion	-1.25	81	1		1.85	irrev.	irrev.
	1. Oxidation	ab +0.4V	Strom-Spannungskurve	schlecht	definiert (n=2)			
	1. Reduktion	-0.65	65	1		2.3	65	1.01
<u>6h</u>	2. Reduktion	-1.33	63	1		2.1	irrev.	irrev.
	1. Oxidation	ab +0.3V	Strom-Spannungskurve	schlecht	definiert (n=3)			
	1. Reduktion	-0.64	60	1		2.1	65	1.11
<u>6i</u>	2. Reduktion	-1.41	64	1		1.8	irrev.	irrev.
	1. Oxidation	ab +0.3V	Strom-Spannungskurve	schlecht	definiert (n=3)			
	1. Reduktion	-0.63	58	1		2.2	60	1.04
<u>6j</u>	2. Reduktion	-1.34	64	1		2.2	irrev.	irrev.
	1. Oxidation	ab +0.3V	Strom-Spannungskurve	schlecht	definiert (n=3)			
	1. Reduktion	-0.63	58	1		2.2	60	1.04
<u>6k^{c)}</u>	2. Reduktion	-1.24						
	1. Reduktion	-0.58						
	1. Oxidation	+0.22	182	2		4.3	irrev.	irrev.
<u>7a</u>	1. Reduktion	-1.12	61	1		2.1	59	0.93
	2. Reduktion	-1.76	63	1		2.1	irrev.	irrev.
	1. Oxidation	ab +0.2V	Strom-Spannungskurve	schlecht	definiert			
<u>7b^{d)}</u>	1. Reduktion	-0.98	59	1		-	65	0.95
	2. Reduktion	-1.78	67	1		-	irrev.	irrev.
	1. Oxidation	ab +0.3V	Strom-Spannungskurve	schlecht	definiert (n=2)			
<u>7c</u>	1. Reduktion	-0.91	62	1		2.1	65	0.93
	2. Reduktion	-1.66	72	1		1.9	irrev.	irrev.
	1. Oxidation	+0.30	94	2		4.1	irrev.	irrev.
<u>7d</u>	1. Reduktion	-1.02	59	1	0.86	2.3	60	1.0
	2. Reduktion	-1.68	61	1		1.9	irrev.	irrev.
	1. Oxidation	ab +0.3V	Strom-Spannungskurve	schlecht	definiert			
<u>7e^{d)}</u>	1. Reduktion	-0.88	60	1		-	68	-
	2. Reduktion	-1.64	76	1		-	irrev.	irrev.
	1. Oxidation	ab +0.3V	Strom-Spannungskurve	schlecht	definiert (n=2)			
<u>7f</u>	1. Reduktion	-0.86	61	1		2.0	60	1.0
	2. Reduktion	-1.48	98	1		1.9	irrev.	irrev.
	1. Oxidation	ab +0.3V	Strom-Spannungskurve	schlecht	definiert (n=2)			
<u>7g</u>	1. Reduktion	-0.75	60	1		2.1	60	1.0
	2. Reduktion	-1.46	77	1		2.0	irrev.	irrev.
	1. Oxidation	ab +0.3V	Strom-Spannungskurve	schlecht	definiert (n=2)			
<u>7k^{c)}</u>	1. Reduktion	-0.79						
	2. Reduktion	-1.58						

a) Scan rate 10 mV/s. — b) Scan rate 400 mV/s. — c) Während der Reaktion von 1a mit Benzonitril. — d) Im Gemisch mit dem entsprechenden Komplex 6.

Darstellung der Komplexe 6 und 7: **1a** reagiert mit allen Donor-Liganden und -Lösungsmitteln. Im folgenden werden diejenigen Umsetzungen beschrieben, die zu mindestens einem isolierbaren Komplex **6** oder **7** führten. Die jeweils anderen Produkte konnten nur im Falle von **7b** und **e** eindeutig spektroskopisch identifiziert werden. Tab. 5 enthält die quantitativen Details der Umsetzungen, Tab. 6 gibt die Charakterisierung der neuen Verbindungen.

Zu einer gesättigten Lösung von **1a** in Pentan wurde bei Raumtemp. die berechnete Menge des Liganden in Pentan gegeben und dann bei Raumtemp. gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die überstehende Lösung abpipettiert und der Niederschlag nach einer der folgenden Varianten aufgearbeitet.

A: Nach Waschen mit etwas Pentan und Trocknen im Stickstoffstrom wurden unter der Lupe größere Kristalle ausgelesen.

B: Bei -78°C wurde zweimal mit kaltem Pentan gewaschen. Bei Raumtemp. wurden Lösungsmittelreste im Stickstoffstrom entfernt.

C: Es wurde in möglichst wenig Hexan/Toluol (4:1) aufgenommen, filtriert und bei 0°C kristallisiert.

D: Es wurde in Benzol/Hexan (1:1) aufgenommen und über eine $2\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ -Kieselgel-Säule chromatographiert. Dabei bildeten die Komplexe **1a**, **6** und **7** die erste, zweite und dritte Fraktion. Die gewünschte Fraktion wurde anschließend aus Toluol/Hexan (1:4) bei 0°C umkristallisiert.

Druckreaktion von 6d mit CO: 280 mg (0.58 mmol) **6d** und 80 mg (0.56 mmol) CH_3I in 100 ml Hexan wurden im Autoklaven 10 h bei 30°C unter 50 bar CO aufbewahrt. Dann wurde filtriert und i. Vak. auf 25 ml eingengt. Bei -20°C kristallisierten 110 mg (44%) reines **1a**.

Die vollständigen *elektrochemischen Daten* aller vermessenen Komplexe enthält Tab. 7.

- 1) Vgl. *Th. Madach* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **114**, 513 (1981), vorstehend, sowie darin zitierte Arbeiten.
- 2) *R. E. Dessy* und *L. Bares*, *Acc. Chem. Res.* **5**, 415 (1972).
- 3) *T. J. Meyer*, *Prog. Inorg. Chem.* **19**, 1 (1975).
- 4) *U. Honrath* und *H. Vahrenkamp*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **34**, 1190 (1979).
- 5) *P. D. Frisch*, *M. K. Lloyd* und *J. A. McCleverty*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2268.
- 6) *R. E. Dessy*, *A. L. Rheingold* und *G. D. Howard*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 746 (1972), sowie darin zitierte Arbeiten.
- 7) *H. Vahrenkamp*, *Angew. Chem.* **90**, 403 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 379 (1978).
- 8) *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **111**, 3472 (1978).
- 9) *H. Vahrenkamp* und *E. Keller*, *Chem. Ber.* **112**, 1991 (1979).
- 10) *S. Shaik* und *R. Hoffmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1194 (1980).
- 11) *S. Shaik*, *R. Hoffmann* und *C. R. Fisel*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4555 (1980). Wir danken Prof. *Hoffmann* für die Überlassung der unpublizierten Ergebnisse.
- 12) *B. K. Teo*, *M. B. Hall*, *R. F. Fenske* und *L. F. Dahl*, *J. Organomet. Chem.* **70**, 413 (1974).
- 13) *R. E. Dessy*, *P. M. Weissman* und *R. L. Pohl*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5117 (1966).
- 14) *R. E. Dessy*, *R. Kornmann*, *C. Smith* und *R. Haytor*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2001 (1968).
- 15) *H. Baumgarten*, *H. Johannsen* und *D. Rehder*, *Chem. Ber.* **112**, 2650 (1979).
- 16) *J. E. Ellis*, *J. Organomet. Chem.* **86**, 1 (1975).
- 17) *D. T. Thompson*, *J. Organomet. Chem.* **4**, 74 (1965).
- 18) *W. Malisch*, *H. Rössner*, *K. Keller* und *R. Janta*, *J. Organomet. Chem.* **133**, C 21 (1977).
- 19) *P. S. Braterman* und *D. T. Thompson*, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1454.
- 20) *R. H. B. Mais*, *P. G. Owston* und *D. T. Thompson*, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1736.
- 21) *J. Chatt* und *G. Leigh*, *Angew. Chem.* **90**, 442 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 400 (1978).

- ²²⁾ C. A. Tolman, Chem. Rev. **77**, 313 (1977).
²³⁾ C. J. Pickett und D. Pletcher, J. Organomet. Chem. **102**, 327 (1975).
²⁴⁾ D. de Montauzon und R. Poilblanc, J. Organomet. Chem. **104**, 99 (1976).
²⁵⁾ G. Cardaci, S. M. Murgia und G. Paliani, J. Organomet. Chem. **77**, 253 (1974).
²⁶⁾ A. M. Bond, P. A. Dawson, B. M. Peake, P. H. Rieger, B. H. Robinson und J. Simpson, Inorg. Chem. **18**, 1413 (1979).
²⁷⁾ C. A. Streuli, Anal. Chem. **32**, 985 (1960).
²⁸⁾ R. E. Ginsburg, R. K. Rothrock, R. G. Finke, J. P. Collman und L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6550 (1979).
²⁹⁾ E. Keller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **112**, 2347 (1979).

[177/80]