

Journal of Organometallic Chemistry, 121 (1976) 355–363
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

η^3 -ALLYL[1,2-BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)ETHAN]TRICARBONYL-VANADIUM(0)-KOMPLEXE

U. FRANKE und E. WEISS *

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, D 2 Hamburg
 13, Martin-Luther-King-Platz 6 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 17. Mai 1976)

Summary

The preparation, properties and spectroscopic investigation (IR, ^1H NMR, ^{31}P NMR, MS) of η^3 -allyl[1,2-bis(diphenylphosphino)ethane]tricarbonylvanadium(0) compounds are reported.

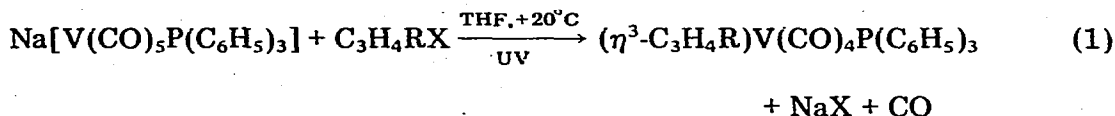
Zusammenfassung

Es wird über Darstellung, Eigenschaften und spektroskopische Untersuchungen (IR, ^1H -NMR, ^{31}P -NMR, MS) von η^3 -Allyl[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]-tricarbonylvanadium(0)-Verbindungen berichtet.

Einleitung

Kürzlich konnten wir erstmals η^3 -Allyl-pentacarbonylvanadium-Komplexe, $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{V}(\text{CO})_5$ (R = H, CH₃, Cl), darstellen [1,2]. Während sich die unsubstituierten η^3 -Allyl-Komplexe als thermolabil und extrem sauerstoffempfindlich erwiesen, konnte die Stabilität durch Substitution einer CO-Gruppe durch Phosphine (PR₃; R = C₂H₅, C₆H₅) beträchtlich erhöht werden.

Die Darstellung der $(\eta^3\text{-Allyl})\text{V}(\text{CO})_4\text{PR}_3$ -Verbindungen gelang durch Umsetzung der η^3 -Allyl-pentacarbonylvanadium-Komplexe mit PR₃ (R = C₂H₅, C₆H₅) in Hexan oder Benzol. Die triphenylphosphin-substituierten Produkte konnten ausserdem durch Umsetzung von Na[V(CO)₅P(C₆H₅)₃] mit Allylhalogeniden erhalten werden, entsprechend der Reaktionsgleichung 1:



(X = Cl, Br; R = H, CH₃)

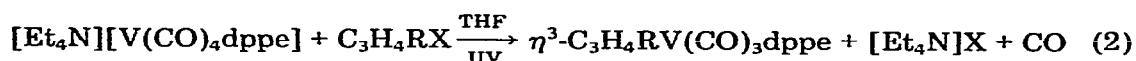
In beiden Fällen lässt sich lediglich eine PR_3 -Gruppe in das Molekül einführen. Eine Disubstitution und damit eine weitere Stabilisierung der η^3 -Allyl-Komplexe gelingt nicht.

An dieser Stelle soll nun über die Synthese von disubstituierten η^3 -Allyl-pentacarbonyl-vanadium-Verbindungen mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, 1,2-Bis-(diphenylphosphino)ethan (dppe), als zweizähligem Liganden berichtet werden.

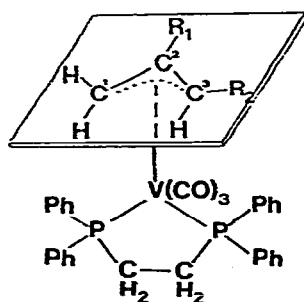
Während unserer Untersuchungen gelang Ellis und Faltynek die Darstellung eines analogen Komplexes, des $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_3\text{diars}$ (diars = *o*-Phenylen-bis-(dimethylarsin)) [3].

Darstellung und Eigenschaften

Bei der UV-Bestrahlung von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}]$ [4] in THF mit Allylhalogeniden entstehen unter CO-Entbindung in rascher Reaktion die η^3 -Allyl-Komplexe I–IV entsprechend der Reaktionsgleichung 2 (s. Tab. 1):



(R = H, CH_3 , C_6H_5 ; X = Cl, Br)



(I) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$; (II) $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{H}$; (III) $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$; (IV) $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$; (V) $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$

Die Darstellung von I bis III gelingt auch ohne UV-Bestrahlung durch Rühren bei 20°C in THF, allerdings in wesentlich geringeren Ausbeuten und unter gleichzeitiger und überwiegender Bildung des von Behrens, Brandl und Lutz erstmalig erhaltenen $\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}$ [5]. Verbindung IV bildet sich auf diese Weise nicht.

TABELLE 1

DARSTELLUNG DER η^3 -ALLYL-KOMPLEXE I–IV ENTSPRECHEND GL. 2

| Allylhalogenid | Reaktionsbedingungen | | η^3 -Allyl-Komplex | Ausbeute (%) |
|------------------|------------------------|---------|--|--------------|
| | T ($^\circ\text{C}$) | t (min) | | |
| Allylchlorid | +20 | 30 | $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$ (I) | 24 |
| Methallylchlorid | +20 | 30 | $\eta^3\text{-2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$ (II) | 47 |
| Crotylchlorid | +20 | 45 | $\eta^3\text{-3-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$ (III) | 35 |
| 3-Chlor-1-buten | +20 | 15 | $\eta^3\text{-3-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$ (III) | 63 |
| Cinnamylchlorid | -15 | 80 | $\eta^3\text{-3-C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$ (IV) | 3.2 |
| Cinnamylbromid | -15 | 70 | $\eta^3\text{-3-C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$ (IV) | 3.8 |

TABELLE 2

ZERSETZUNGSBEREICHE, ANALYSEN DATEN UND MOLMASSEN DER VERBINDUNGEN I–IV

| | Zersetzungs- bereich ^a (°C) | Analysendaten gef. (ber.) (%) | | | | Molmasse ^b gef. (ber.) |
|-----|--|-------------------------------|----------------|----------------|------------------|-----------------------------------|
| | | C | H | V | P | |
| I | 92–98 | 66.53 (66.93) | 5.14 (5.05) | 8.73 (8.89) | 10.74 (10.79) | 539 (574) |
| II | 85–90 | 67.10 (67.32) | 5.25 (5.27) | 9.17 (8.67) | 10.35 (10.54) | 514 (588) |
| III | 90–94 | 67.45 (67.32) | 5.40 (5.27) | 8.95 (8.67) | 10.45 (10.54) | 585 (588) |
| IV | 80–87 | 70.63 (70.15) | 4.88 (5.08) | | ^c | |

^a Beim Erhitzen unter N₂ kann kein definierter Zersetzungspunkt beobachtet werden. ^b Osmometrisch in Benzol. ^c Wegen Substanzmangels waren weitere Analysen nicht möglich.

Durch die Bestrahlung mit UV-Licht lässt sich die V(CO)₄dppe-Bildung bei der Darstellung von I bis III völlig verhindern, bei der Umsetzung mit Cinnamylchlorid und -bromid dagegen ist V(CO)₄dppe immer das Hauptprodukt. Die Ausbeuten an IV lassen sich durch Absenken der Reaktionstemperatur auf –15°C verbessern, betragen allerdings bei wiederholten Versuchen maximal nur 3.8%.

Die Komplexe I, II und III fallen nach Aufarbeitung der Reaktionslösungen (s. Experimenteller Teil) aus Aceton/Hexan oder THF/Hexan in orangeroten Kristallen analysenrein an. IV lässt sich nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther ebenfalls analysenrein als dunkelrotbrauner Kristallbrei erhalten (Analysendaten s. Tabelle 2).

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin–Elmer-Spektralphotometer, Typ 325, aufgenommen. Die Substanzen wurden in Lösung unter N₂ in NaCl-Küvetten oder als KBr-Presslinge vermessen.

Die Schwingungsfrequenzen im CO-Bereich zeigt Tabelle 3. Wie zu erwarten, liefern die Komplexe I–IV in Lösung drei CO-Banden im Bereich endständiger CO-Gruppen. Das von Ellis und Faltynek dargestellte (η^3 -C₃H₅)V(CO)₃diars ergibt in guter Übereinstimmung analoge Bandenzahl und Bandenlage [3]. Ein Vergleich der disubstituierten η^3 -Allyl-Komplexe mit dem unsubstituierten (η^3 -C₃H₅)V(CO)₅ [1,2] zeigt ein Absinken der CO-Frequenzen von ca. 110–120 cm⁻¹, eine Größenordnung, die auch bei anderen Disubstitutionen von Metallcarbonylen durch Phosphine beobachtet wird, z.B.: V(CO)₆ 1976 cm⁻¹; V(CO)₄-[P(C₆H₅)₃]₂ 1850 cm⁻¹ [6,7].

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren wurden an einem Bruker WH 270-Gerät bei einer Arbeitsfrequenz von 270 MHz in C₆D₆ mit TMS als internem Standard aufgenommen. In Tabelle 4 sind die erhaltenen Daten zusammengestellt. Die Bezeich-

TABELLE 3

SCHWINGUNGSFREQUENZEN IM $\nu(\text{CO})$ -BEREICH

m = mittel, s = stark, ss = sehr stark, Sch = Schulter

| Verbindung | Phase | Wellenzahl (cm^{-1}) | | | |
|--|----------------------------|---------------------------------|-------------|---------|---------|
| I | KBr | 1941 m | 1869 s | 1853 m | 1830 ss |
| | CH_2Cl_2^a | 1942 m | 1850 s(Sch) | 1823 ss | |
| II | KBr | 1936 m | 1862 m | 1846 m | 1814 ss |
| | Hexan | 1943 m | 1872 m | 1825 ss | |
| III | KBr | 1930 m | 1855 m | 1820 s | 1806 ss |
| | Hexan | 1944 m | 1863 m | 1833 ss | |
| IV | KBr | 1941 s | 1880 s | 1810 ss | |
| | CH_2Cl_2^a | 1945 s | 1874 s | 1828 ss | |
| $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_3\text{diars [3]}^b$ | Nujol | 1945 m | 1846 s | 1832 ss | 1813 ss |
| | Heptan | 1948 m | 1871 m | 1841 ss | |
| $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_5 [1.2]$ | Hexan | 2056 m | 1968 ss | 1956 s | 1931 ss |

^a Wegen zu geringer Löslichkeit in Hexan wurden I und IV in CH_2Cl_2 vermessen. ^b Diars = *o*-Phenylen-bis-(dimethylarsin).

TABELLE 4

¹H-NMR-DATENLösungsmittel C_6D_6 ; Interner Standard TMS = 0 ppm, Arbeitsfrequenz: 270 MHz

| Verbindung | Chemische Verschiebung (ppm) | Multiplizität | Rel. Intensität | Kopplungs-konstanten (Hz) |
|------------|--|-------------------------|-----------------|----------------------------------|
| I | H ₁ 5.04 | neun Linien | 1 | J_{12} 7.1 |
| | H ₂ 2.85 | Doppeltriplett | 2 | $J(2P)$ 4.2 |
| | H ₃ 1.93 | Dublett | 2 | J_{13} 11.1 |
| | —CH ₂ CH ₂ — 2.09 | Dublett | 4 | $J(\text{PH})$ 18.4 ^a |
| | Phenyl 7.06; 7.15; 7.57 | | 20 | |
| II | CH ₃ 1.93 | Singulett | 3 | |
| | H ₂ 2.75 | Triplett | 2 | $J(2P)$ 4.0 |
| | H ₃ 2.29 | Singulett | 2 | |
| | —CH ₂ CH ₂ — 2.13 | Dublett | 4 | $J(\text{PH})$ 18.5 |
| | Phenyl 7.04; 7.15 7.59 | | 20 | |
| III | CH ₃ 1.91 | Dublett | 3 | $J(\text{CH}_3\text{-4})$ 5.8 |
| | H ₁ 4.74 | "Quartett" ^b | 1 | J_{12} 7.5 |
| | H ₂ 2.76 | "Quartett" ^c | 1 | $J_{13} = J_{14}$ 10.4 |
| | H ₃ 1.81 | Dublett | 1 | |
| | H ₄ 2.1 ^d | Multipllett | 1 | $J(2P)$ 7.4 |
| | —CH ₂ CH ₂ — 2.06 | Dublett | 4 | $J(\text{PH})$ 18.2 |
| | Phenyl 7.0; 7.14; 7.45; 7.66 | | 20 | |
| IV | H ₁ 5.73 | Dreifachdublett | 1 | J_{12} 7.3 |
| | H ₂ 3.0 | "Quartett" ^c | 1 | $J_{13} = J_{14}$ 10.5 |
| | H ₃ 2.07 | Dublett | 1 | |
| | H ₄ 3.22 | Dublett | 1 | $J(2P)$ 7.7 |
| | —CH ₂ CH ₂ — 2.065 | Dublett | 4 | $J(\text{PH})$ 18.6 |
| | Phenyl 6.95; 7.13; 7.41; 7.64 | | 25 | |

^a $J(\text{PH})$ = Kopplung der Methylenprotonen mit P. ^b Dreifachdublett erscheint als scheinbares Quartett. ^c Doppeltriplett erscheint als scheinbares Quartett. ^d Zentrum des unaufgelösten Multipletts.

nung der Protonen der η^3 -Allyl-Liganden findet sich in Fig. 1.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren konnten die zum dppe-Liganden gehörenden Resonanzen leicht zugeordnet werden durch Vergleich mit dem Spektrum des $\text{HV}(\text{CO})_4\text{dppe}$ [8], das ausser den Resonanzen des an Vanadium gebundenen H-Atoms (Triplet, $\delta -4.48$ ppm, $J(\text{PH})$ 24.4 Hz, T 285 K) und der Phenylprotonen ein Dublett bei δ 2.12 ppm ($J(\text{PH})$ 18.6 Hz) für die vier Methylenprotonen aufweist (eigene Messergebnisse). Bei allen vier Komplexen tritt dieses Dublett im Bereich von δ 2.06–2.13 ppm auf mit einer Kopplungskonstanten $J(\text{PH})$ von 18.2–18.6 Hz.

Die beiden P-Atome des dppe-Liganden koppeln erkennbar nur mit den H_2 -Protonen (s. Fig. 1) der η^3 -Allyl-Liganden, wobei die Kopplungskonstanten $J(2\text{P})$ für die endtständig substituierten η^3 -Allyl-Komplexe III und IV beträchtlich grösser sind (7.4 bzw. 7.7 Hz) als für den unsubstituierten Komplex I oder den in 2-Stellung substituierten Komplex II (4.2 bzw. 4.0 Hz). Die Kopplungen J_{12} (7.1–7.5 Hz), J_{13} und J_{14} (10.4–11.1 Hz) sowie $J(\text{CH}_3-4)$ in Verbindung III (5.8 Hz) bewegen sich in für η^3 -Allyl-Komplexe üblichen Grössenordnungen [1,2,9–12].

Das Spektrum von I (s. Fig. 2) liefert für das H_1 -Proton das erwartete Neun-Linien-Multiplett bei δ 5.04 ppm (J_{12} 7.1 Hz; J_{13} 11.1 Hz). Die H_2 -Protonen koppeln mit H_1 und mit den beiden P-Atomen des dppe-Liganden ($J(2\text{P})$ 4.2 Hz) und erscheinen als Doppeltriplett bei δ 2.85 ppm. Die H_3 -Protonen koppeln nur mit H_1 und treten als Dublett bei δ 1.93 ppm auf. Strahlt man auf die H_1 -Frequenz ein, vereinfacht sich das Spektrum zu einem Triplet für die H_2 -Protonen ($J(2\text{P})$ 4.2 Hz) und zu einem Singulett für die H_3 -Protonen.

Während bei η^3 -3- $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4$ -Komplexen häufig eine Mischung aus "syn"- und "anti"-Isomeren (s. Fig. 3) vorliegt [2,9,10], konnte bei Verbindung III bisher kein Hinweis auf ein "anti"-Isomeres gefunden werden. Wohl aus sterischen Gründen tritt hier nur das "syn"-Isomere auf.

Das "syn"-Isomer von III ergibt folgendes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: Das Proton H_1 koppelt mit H_3 und H_4 ($J_{13} = J_{14}$ 10.4 Hz) zu einem Triplet, das durch Kopplung mit H_2 (J_{12} 7.5 Hz) zu einem Dreifachdublett aufgespalten wird. Durch Überlagerung entsteht ein scheinbares Quartett bei δ 4.74 ppm. Das H_2 -Proton koppelt mit H_1 und den beiden P-Atomen ($J(2\text{P})$ 7.4 Hz) zu einem Doppeltriplett, das ebenfalls durch Überlagerung ein scheinbares Quartett ergibt (δ 2.76

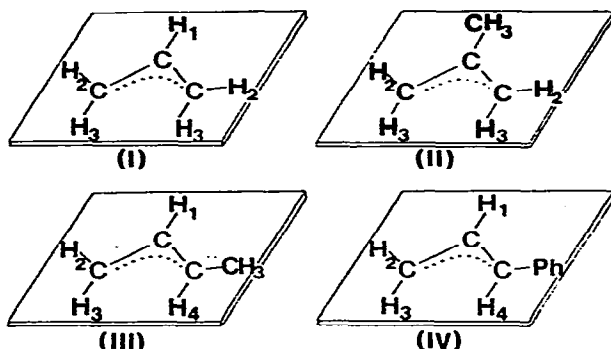


Fig. 1. Bezeichnung der Protonen in den η^3 -Allyl-Liganden.

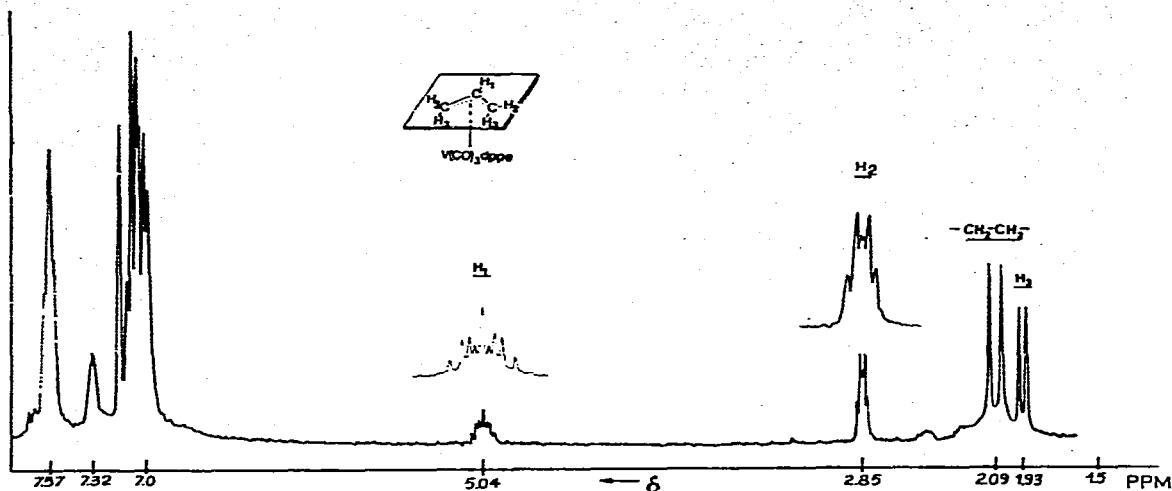


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$ (I). 270 MHz, interner Standard TMS = 0 ppm, Lösungsmittel C_6D_6 .

ppm). H_3 erscheint als Dublett bei δ 1.81 ppm, die CH_3 -Protonen bei δ 1.91 ppm als Dublett ($J(\text{CH}_3\text{-4})$ 5.8 Hz) und das unaufgespaltene Multipllett des H_4 -Protons bei δ 2.1 ppm (Zentrum). Entkopplungsversuche machten hierbei eine eindeutige Zuordnung der Resonanzen und Aufschüsselung der Kopplungskonstanten möglich.

Das Spektrum des (3-Phenyl-allyl) $\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$ (IV) (s. Fig. 4), das wie III als reines "syn"-Isomeres vorliegt, zeigt für das H_1 -Proton ein Dreifachdublett (J_{12} 7.3 Hz; $J_{13} = J_{14}$ 10.5 Hz) bei δ 5.73 ppm, also wegen des Einflusses der Phenylgruppe bei deutlich niedrigerem Feld als die H_1 -Protonen der Komplexe I und III. Das stärker als H_3 (δ 2.07 ppm) entschirmte H_4 -Proton hat einen δ -Wert von 3.22 ppm (Dublett). H_2 tritt wie bei Komplex III als scheinbares Quartett auf ($J(2\text{P})$ 7.7 Hz; J_{12} 7.3 Hz). Bei Einstrahlung auf die H_1 -Frequenz ergeben H_3 und H_4 je ein Singulett und H_2 ein Triplet mit $J(2\text{P})$ 7.7 Hz.

$^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren

Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren wurden an einem Bruker WH 90-Gerät bei einer Arbeitsfrequenz von 36.44 MHz in C_6D_6 aufgenommen (85% H_3PO_4 als externer Standard). Verbindung IV konnte wegen Substanzmangels nicht vermessen

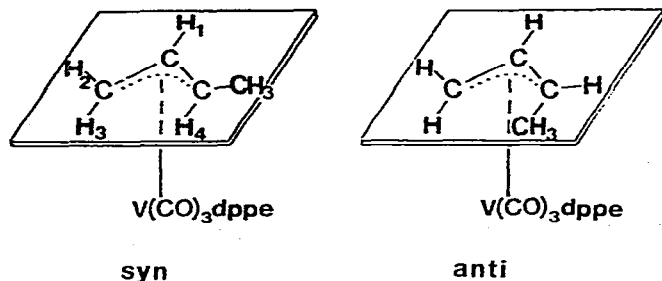


Fig. 3. "syn"- und "anti"-Isomere bei $\eta^3\text{-3-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4$ -Komplexen.

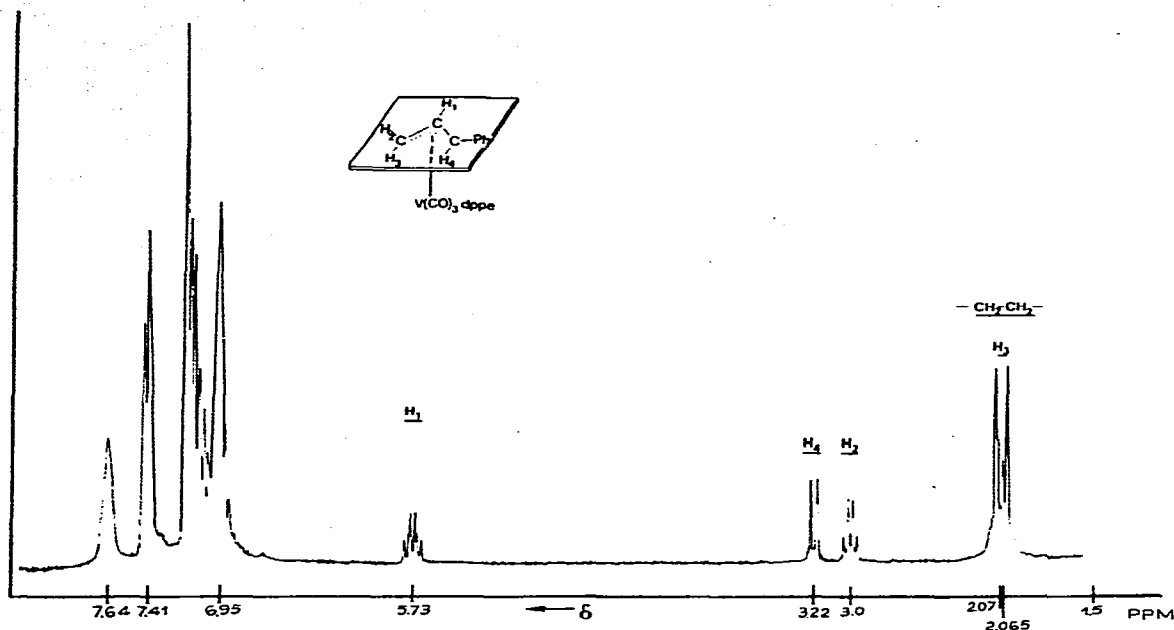


Fig. 4. ^1H -NMR-Spektrum von $(\eta^3\text{-}3\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$ (IV). 270 MHz; interner Standard TMS = 0 ppm; Lösungsmittel C_6D_6 .

werden. Die Komplexe I, II und III liefern unaufgespaltene Multipletts, deren Zentren in Tabelle 5 als δ -Werte angegeben sind.

Die Verbindungen I bis III haben annähernd gleiche δ -Werte. Die Substitution am Allyl-Liganden hat also keinen oder nur sehr geringen Einfluss auf die chemische Verschiebung der P-Atome. Die Größenordnung der Δ -Werte (coordination shift = Differenz zwischen ^{31}P - δ -Wert des Komplexes und des freien Liganden dppe) zeigt Übereinstimmung mit anderen bekannten dppe-Komplexen [13–15], z.B. $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{dppe}$ Δ 91.9 ppm [15].

Massenspektren

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit dem Varian-Massenspektrometer CH 7 bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV und einer Quelltemperatur von 250°C.

TABELLE 5

^{31}P -NMR-DATEN

Externer Standard 85% H_3PO_4 = 0 ppm; Lösungsmittel C_6D_6

| Verbindung | δ^a (ppm) | Δ^b (ppm) |
|-------------------|---------------------|---------------------|
| dppe ^c | 13.3 | |
| (I) | -83 | -96.3 |
| (II) | -84 | -97.3 |
| (III) | -84 | -97.3 |

^a Zentrum des Signals. ^b $\Delta = \delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{dppe}) = \text{coordination shift}$. ^c dppe = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$.

In den Spektren der Verbindungen I bis IV sind Molekülpeaks und CO-haltige Bruchstücke nicht zu beobachten. Beobachtet werden die zu erwartenden Bruchstücke und als Peak mit der höchsten Masse stets dppe^+ (m/e 398). Neben den durch Zerfall des dppe^+ -Ions bedingten Peaks treten folgende charakteristischen Massen auf: V^+ (m/e 51), $\text{C}_3\text{H}_4\text{R}^+$ ($\text{R} = \text{H}$ m/e 41; $\text{R} = \text{CH}_3$ m/e 55; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ m/e 117) und $\text{C}_3\text{H}_4\text{RV}^+$ ($\text{R} = \text{H}$ m/e 92; $\text{R} = \text{CH}_3$ m/e 106; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ m/e 168).

Experimenteller Teil

Alle Operationen erfolgten unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss. Die eingesetzten Allylhalogenide, $[\text{Na}(\text{diglyme})_2][\text{V}(\text{CO})_6]$ und 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) wurden käuflich erworben und vor ihrer Verwendung gereinigt. $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}]$ wurde nach Davison und Ellis durch Bestrahlung von $[\text{Na}(\text{diglyme})_2][\text{V}(\text{CO})_6]$ mit dppe in THF und anschließende Umsetzung mit $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ in Äthanol dargestellt [4]. Als UV-Quelle diente bei den Photolysereaktionen eine 150-Watt-Quecksilbertauchlampe (Original Hanau TQ 150).

Darstellung der Komplexe I, II und III

η^3 -Allyl[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]tricarboxyl-vanadium, ($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$)- $\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$ (I).

η^3 -2-Methyl-allyl[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]tricarboxyl-vanadium, ($\eta^3\text{-2-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4$) $\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$ (II).

η^3 -3-Methyl-allyl[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]tricarboxyl-vanadium, ($\eta^3\text{-3-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4$) $\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$ (III).

Die Darstellung von I, II und III mit Allylchlorid, Methylallylchlorid, Crotylchlorid und 3-Chlor-1-buten erfolgte nach dem gleichen Verfahren. Stellvertretend sei hier die Synthese von I beschrieben:

Eine Lösung von 950 mg (1.37 mmol) $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}]$ in 150 ml THF und 10 ml Allylchlorid (0.12 mol), das während der Reaktion aus einem Tropftrichter in die Lösung lief, wurden 30 min lang mit UV-Licht bestrahlt. Nach dem Filtrieren und Eindampfen der tiefroten Reaktionslösung wurde I in 50 ml Äther aufgenommen. Die rote Ätherlösung wurde nach der Filtration bis auf wenige ml eingengt, mit n-Hexan versetzt und auf -40°C abgekühlt. I fiel als orangefarbenes, mikrokristallines Produkt an. Ausbeute nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton/Hexan: 189 mg (0.33 mmol) = 24% analysenreines I.

Darstellung von Komplex IV

η^3 -3-Phenyl-allyl[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]tricarboxyl-vanadium, ($\eta^3\text{-3-C}_6\text{H}_5\text{-C}_3\text{H}_4$) $\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$ (IV).

Eine Lösung von 760 mg (1.1 mmol) $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}]$ in 150 ml THF wurde auf -15°C abgekühlt und 70 min lang bestrahlt, wobei der Reaktionslösung durch einen Tropftrichter insgesamt 900 mg (4.53 mmol) Cinnamylbromid in 50 ml THF zugeführt wurden. Die braunrote Lösung wurde filtriert und zur Trockene eingedampft. Nach zweimaligem Waschen mit wenig Pentan wurde der schmierige Rückstand mit Äther versetzt. Die rote Ätherlösung, die IV und $\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}$ enthielt, wurde eingengt und auf -40°C abgekühlt. Es

fiel ein braunes Produkt aus, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther 27 mg (0.042 mmol) = 3.8% analysenreines IV in Form dunkelrotbrauner, fast schwarzer Kristalle ergab. Die Reaktion mit Cinnamylchlorid verlief analog (Ausbeute: 3.2%).

Alle Komplexe lösen sich sehr gut in aromatischen Kohlenwasserstoffen, THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 (leichte Zersetzung) und Aceton, gut in Äther, mässig in Acetonitril und CCl_4 (rasche Zersetzung) und gar nicht in Wasser. Während II und III mässige Löslichkeit in gesättigten Kohlenwasserstoffen und Alkoholen zeigen, sind I und IV in diesen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich.

Die $(\eta^3\text{-Allyl})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$ -Komplexe sind erheblich luftstabiler als die von uns dargestellten monosubstituierten $(\eta^3\text{-Allyl})\text{V}(\text{CO})_4\text{PR}_3$ -Komplexe ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) [2]. I und III sind in kristalliner Form tagelang an der Luft unverändert haltbar, II und IV zersetzen sich langsam nach einigen Stunden unter Graufärbung. Acetonlösungen von I, II und III verändern sich ca. 60 min lang nicht, aus einer Lösung von IV in Aceton dagegen flocken schon nach 15 min Zersetzungsprodukte aus.

Beim Erhitzen unter N_2 kann kein definierter Zersetzungspunkt beobachtet werden.

Über eine Kristallstrukturuntersuchung von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$ (I) wird an anderer Stelle berichtet werden.

Dank

Wir danken dem Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung durch Sachmittel.

Literatur

- 1 M. Schneider und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, **73** (1974) C7.
- 2 M. Schneider und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, **121** (1976) 189.
- 3 J.E. Ellis und R.A. Faltynek, *J. Organometal. Chem.*, **93** (1975) 205.
- 4 A. Davison und J.E. Ellis, *J. Organometal. Chem.*, **31** (1971) 239.
- 5 H. Behrens, H. Brandl und K. Lutz, *Z. Naturforschung B*, **22** (1967) 99.
- 6 W. Hieber, J. Peterhans und E. Winter, *Chem. Ber.*, **94** (1961) 2572.
- 7 W. Hieber und E. Winter, *Chem. Ber.*, **97** (1964) 1037.
- 8 A. Davison und J.E. Ellis, *J. Organometal. Chem.*, **36** (1972) 131.
- 9 W.R. McLellan, H.H. Hoehn, H.N. Cripps, E.L. Muettterties und B.W. Howk, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 1601.
- 10 D.W. Moore, H.B. Jonassen und T.B. Joyner, *Chem. Ind.*, (1960) 1304.
- 11 M.L.H. Green und A.N. Stear, *J. Organometal. Chem.*, **1** (1964) 230.
- 12 C.E. Holloway, J.D. Kelly und M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 931.
- 13 T. Tatsumi, M. Hidai und Y. Uchida, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 2530.
- 14 D.A. Edwards und J. Marshalsea, *J. Organometal. Chem.*, **96** (1975) C50.
- 15 P.E. Garrou, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 1435.