

Journal of Organometallic Chemistry, 153 (1978) 39–51
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

η^3 -ALLYL-TRICARBONYL-VANADIUM(0)-KOMPLEXE MIT ZWEIZÄHNIGEN ARSIN- UND PHOSPHIN-LIGANDEN

UWE FRANKE und ERWIN WEISS *

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 9. Januar 1978)

Summary

Preparation, properties and spectroscopic investigations (IR, ^1H , ^{31}P and ^{13}C NMR) of η^3 -allyltricarbonylvanium(0) compounds with the bidentate ligands 1-diphenylphosphino-2-diphenylarsinoethane (arphos) and *o*-phenylenebis(dimethylarsine)(diars) are reported. Attempts to prepare analogous complexes with 1,2-bis(diphenylarsino)ethane (dpase) were not successful.

Zusammenfassung

Es wird über Darstellung, Eigenschaften und spektroskopische Untersuchungen (IR, ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR) von η^3 -Allyl-tricarbonylvanium(0)-Verbindungen mit den zweizähligen Liganden 1-Diphenylphosphino-2-diphenylarsinoethan (arphos) und *o*-Phenylen-bis(dimethylarsin)(diars) berichtet. Versuche zur Darstellung analoger Komplexe mit 1,2-Bis(diphenylarsino)ethan (dpase) führten nicht zum Erfolg.

Einleitung

Kürzlich berichteten wir über die Darstellung von η^3 -Allyl[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]tricarbonylvanadium(0)-Komplexen, $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$ (R = H, CH₃, C₆H₅) [1]. Die Verbindungen mit dem zweizähligen dppe-Liganden erwiesen sich als wesentlich stabiler und weniger sauerstoffempfindlich als die unsubstituierten η^3 -Allyl-pentacarbonylvanium(0)-Komplexe $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{V}(\text{CO})_5$ (R = H, CH₃, Cl) [2,3].

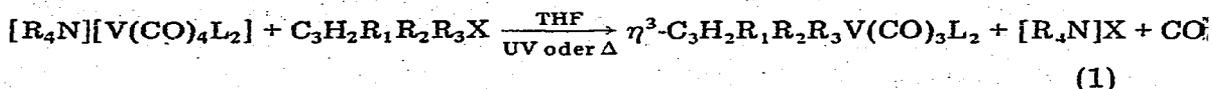
Ellis und Faltynek teilten kürzlich die Darstellung eines Allylkomplexes mit einem arsenhaltigen Liganden, $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_3\text{diars}$, mit [4].

Wir berichten nun über die Synthese weiterer analoger Verbindungen mit den arsenhaltigen zweizähligen Liganden 1-Diphenylphosphino-2-diphenylarsino-

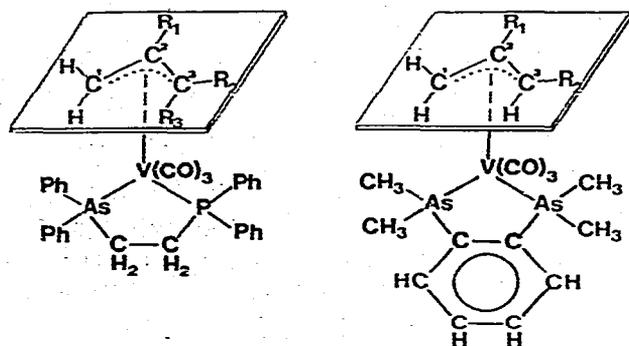
ethan (arphos) und *o*-Phenylen-bis(dimethylarsin)(diars) sowie über Versuche zur Darstellung von Komplexen mit 1,2-Bis(diphenylarsino)ethan (dpase).

Darstellung

Analog zu den schon bekannten dppe-Komplexen (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) [1] entstehen die Komplexe I–VII aus $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{arphos}]$ oder $[\text{Me}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{diars}]$ durch Umsetzung mit Allylhalogeniden entsprechend der Reaktionsgleichung 1.



($\text{L}_2 = \text{arphos, diars}$; $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H, CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$; $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3$)



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

- (VI) $\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{H}$
 (VII) $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{CH}_3$

Bei den diars-Komplexen erwies sich die UV-Bestrahlung als ungünstig, da sich die entstandenen η^3 -Allyl-Komplexe VI und VII dabei zersetzen. Die

TABELLE 1

DARSTELLUNG DER η^3 -ALLYL-KOMPLEXE I–VII ENTSPRECHEND GL. 1

Allylhalogenid	T (°C)	t (min)	η^3 -Allyl-Komplex		Ausbeute (%)
Allylchlorid	-10, UV	75	$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_3\text{arphos}$	(I)	35
Methylallylchlorid	-10, UV	120	$(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3\text{arphos}$	(II)	44
Crotylchlorid	-10, UV	110	$(\eta^3\text{-3-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3\text{arphos}$	(III)	39
3-Chlor-1-buten	-10, UV	50	$(\eta^3\text{-3-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3\text{arphos}$	(III)	38
3-Methyl-1-brom-buten(2)	-15, UV	180	$(\eta^3\text{-3,3-(CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{V}(\text{CO})_3\text{arphos}$	(IV)	7.7
Cinnamylchlorid	-15, UV	105	$(\eta^3\text{-3-C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3\text{arphos}$	(V)	6.6
Cinnamylbromid	-15, UV	80	$(\eta^3\text{-3-C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3\text{arphos}$	(V)	5.7
Methylallylchlorid	+20	300	$(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3\text{diars}$	(VI)	36
Crotylchlorid	+20	300	$(\eta^3\text{-3-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3\text{diars}$	(VII)	52
3-Chlor-1-buten	+20	260	$(\eta^3\text{-3-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3\text{diars}$	(VII)	44

thermischen Reaktionen führen bei den angegebenen Reaktionszeiten zu wesentlich höheren Ausbeuten.

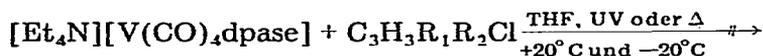
Mit steigender Reaktionstemperatur sinken bei den arphos-Komplexen I–V die Ausbeuten, z.B. beträgt bei Komplex I die Ausbeute bei +20°C 7.6%, bei –10°C dagegen 35%.

Die Bestrahlung von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{arphos}]$ mit 1,3-Dichlor-2-buten liefert bei tiefen Temperaturen ein äusserst instabiles, rotes Produkt, bei dem es sich mit grosser Wahrscheinlichkeit um $(\eta^3\text{-3-Chlor-3-methyl-allyl})\text{V}(\text{CO})_3\text{arphos}$ handelt. Untersuchungen waren wegen der thermischen Labilität nicht möglich. Schon bei dppe-Komplexen mit chlor- und bromsubstituierten Allyl-Systemen wurde diese Labilität beobachtet [5].

Versuche, ausser VI und VII weitere reine η^3 -Allyl-Komplexe mit diars als zweizähligem Liganden darzustellen, misslangen. $[\text{Me}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{diars}]$ reagiert mit Cinnamylchlorid und 3-Methyl-1-brom-buten(2) hauptsächlich zu einem roten Carbonylkomplex unbekannter Zusammensetzung. Daneben entstehen in Spuren orangerote Komplexe, deren IR-Spektren das Vorhandensein der erwarteten Komplexe $(\eta^3\text{-3-Phenylallyl})\text{V}(\text{CO})_3\text{diars}$, bzw. $(\eta^3\text{-3,3-Dimethylallyl})\text{V}(\text{CO})_3\text{diars}$ wahrscheinlich machen. Eine Reindarstellung gelang jedoch nicht.

Bei der Darstellung der $(\eta^3\text{-Allyl})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$ -Komplexe störte häufig das Auftreten von $\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}$ [1]. Die Bildung der analogen Verbindungen $\text{V}(\text{CO})_4\text{arphos}$ und $\text{V}(\text{CO})_4\text{diars}$ wird bei den in Tab. 1 aufgeführten Reaktionen nicht beobachtet.

Bei der Bestrahlung einer Mischung von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dpase}]$ (dpase = 1,2-Bis(diphenylarsino)ethan) und $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{dpase}]$ mit Allylhalogenid in THF wird die Bildung eines η^3 -Allyl-Komplexes nicht beobachtet (Gl. 2). Bestrahlte Reaktionslösungen entfärben sich innerhalb kurzer Zeit unter Zersetzung von orangerot nach hellgelb.



($\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}, \text{CH}_3$)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die $^1\text{H-NMR}$ Spektren (Tab. 2) wurden in C_6D_6 bei 270 MHz (Bruker WH 270, TMS als interner Standard) aufgenommen. Die Bezeichnung der Protonen findet sich in Fig. 1.

In den arphos-Komplexen I–V zeigen die vier Methylenprotonen H_5 und H_6 des arphos-Liganden zwei Resonanzen im Bereich von 2.01 bis 2.24 ppm. Dabei erscheinen die H_5 -Protonen bei etwas höherem Feld als Doppeltriplett mit $^2J(\text{P5})$ (22.6–26 Hz) und J_{56} (6.0–7.6 Hz) (Fig. 2). Die H_6 -Protonen koppeln mit P ($^3J(\text{P6})$ 7.0–7.6 Hz) und den H_5 -Protonen ebenfalls zu einem Doppeltriplett, das durch Überlagerung als scheinbares "Quartett" auftritt. Bei Komplex III ist die Zuordnung der Signale wegen Überlagerung mit dem H_4 -Signal des η^3 -Allyl-Liganden erschwert.

TABELLE 2

¹H-NMR DATEN DER η^3 -ALLYL-KOMPLEXE I–VIILösungsmittel C₆D₆; interner Standard TMS = 0 ppm, Arbeitsfrequenz: 270 MHz

Verbindung	Chemische Verschiebung (ppm)	Multiplizität	Relative Intensität	Kopplungskonstanten (Hz)	
I	H ₁	5.03	neun Linien	1	J_{12} 7.0
	H ₂	2.93	Doppeldublett	2	J_{13} 11.1
	H ₃	2.03	Dublett	2	$J(P2)$ 3.6
	H ₅	2.02 ^a	Doppeltriplett	2	$J(P5)$ 22.6
	H ₆	2.17	"Quartett" ^b	2	$J(P6)$ 7.6
II	CH ₃	1.94	Singulett	3	$J(P2)$ 7.1
	H ₂	2.83	Dublett	2	$J(P5)$ 23
	H ₃	2.38	Singulett	2	$J(P6)$ 7.3
	H ₅	2.07	Doppeltriplett	2	J_{56} 7.0
	H ₆	2.24	"Quartett" ^b	2	
III	CH ₃	1.97	Dublett	3	$J(CH_3-4)$ 5.7
	H ₁	4.74	Dreifachdublett	1	J_{12} 6.5
	H ₂	2.87	"Triplet" ^c	1	$J_{13} = J_{14}$ 10.3
	H ₃	1.95	Dublett	1	$J(P2)$ 6.5
	H ₄	2.15 ^d	unaufgelöstes Multiplett	5	J_{56} 6.0
	H ₅	2.0 ^d			$J(P5)$ 25
H ₆	2.18 ^d			$J(P6)$ nicht bestimmbar	
IV	(CH ₃) _a	2.02	Singulett	3	J_{12} 7.0
	(CH ₃) _b	1.32	Singulett	3	J_{13} 11.3
	H ₁	4.99	Doppeldublett	1	$J(P2)$ 7.0
	H ₂	3.05	"Triplet" ^c	1	$J(P5)$ 23.5
	H ₃	2.44	Dublett	1	$J(P6)$ 7.0
	H ₅	2.02	Doppeltriplett	2	J_{56} 6.7
V	H ₆	2.15	"Quartett" ^b	2	
	H ₁	5.71	Dreifachdublett	1	J_{12} 7.2
	H ₂	3.08	"Triplet" ^c	1	$J_{13} = J_{14}$ 10.8
	H ₃	2.22	Dublett	1	$J(P2)$ 6.9
	H ₄	3.25	Dublett	1	$J(P5)$ 26
	H ₅	2.01	Doppeltriplett	2	$J(P6)$ 7.5
VI	H ₆	2.14	"Quartett" ^b	2	J_{56} 6.8
	CH ₃	2.21	Singulett	3	
	As-CH ₃	1.36	Singulett	12	
	H ₂	2.76	Singulett	2	
	H ₃	2.44	Singulett	2	
	H _a	7.26 ^e	Multipllett	2	
VII	H _b	7.17 ^e	Multipllett	2	
	CH ₃	2.13	Dublett	3	$J(CH_3-4)$ 6.2
	As-CH ₃	1.32:	2 Singulett	12(9:3)	$J_{13} = J_{14}$ 10.8
		1.35			
	H ₁	4.76	Dreifachdublett	1	J_{12} 6.9
	H ₂	2.44	Dublett	1	
	H ₃	2.02	Dublett	1	
	H ₄	2.31	Doppelquartett	1	
H _a	7.23 ^e	Multipllett	2		

^a Zentrum des vom H₃-Signal überdeckten Doppeltripletts. ^b Doppeltriplett erscheint als scheinbares Quartett. ^c Doppeldublett erscheint als scheinbares Triplet. ^d Ungefähre Werte wegen Überlagerung des Acht-Linien-Multipletts von H₄ mit den Signalen für H₅ und H₆. ^e Zentrum des Multipletts.

Das P-Atom des arphos-Liganden koppelt nur mit den "syn"-Protonen H₂ (Fig. 1) des η^3 -Allyl-Liganden, wobei wie bei den dppe-Komplexen [1] die Kopplungskonstanten $J(P2)$ für die endständig substituierten η^3 -Allyl-Komplexe

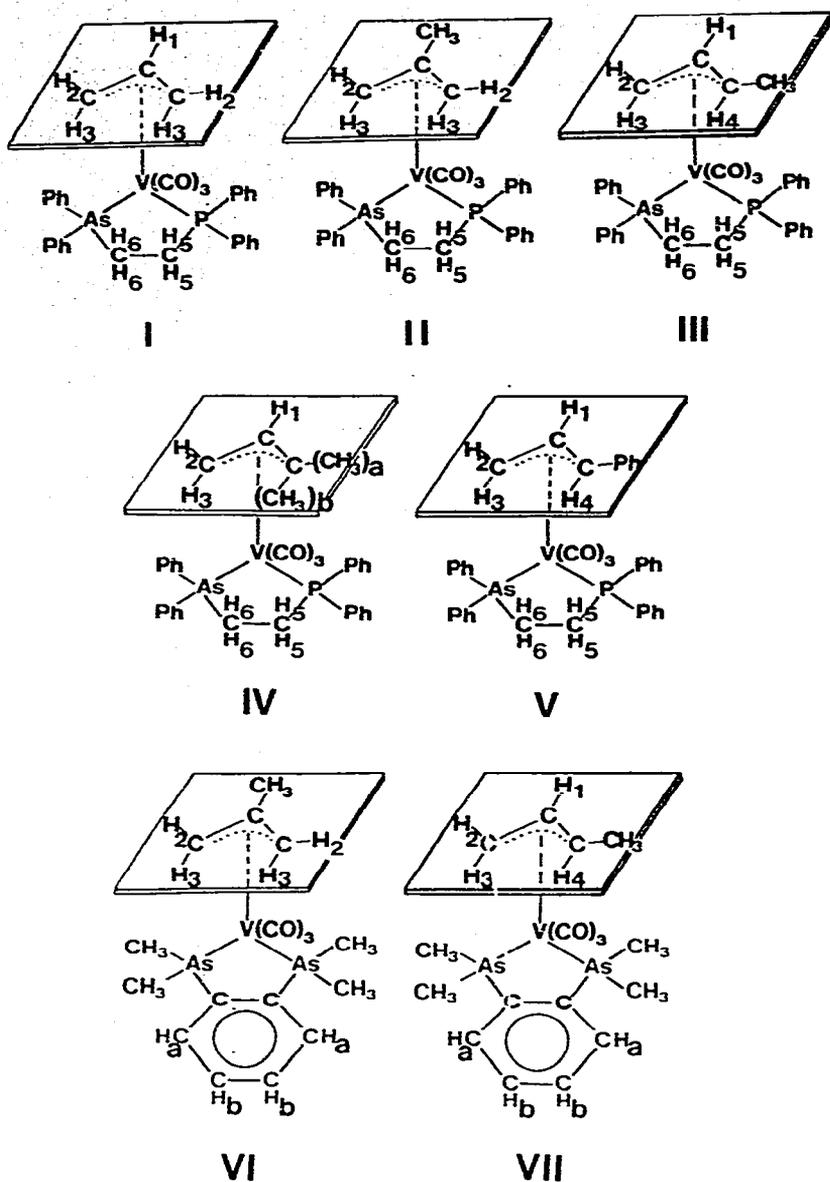


Fig. 1. Bezeichnung der Protonen in den Komplexen I–VII.

III, IV und V annähernd doppelt so gross sind (6.5–7.0 Hz) wie für den unsubstituierten Komplex I (3.6 Hz) oder für den in 2-Stellung substituierten Komplex II (3.2 Hz). In allen arphos-Komplexen sind diese $J(P2)$ -Kopplungen geringfügig niedriger als in den analogen dppe-Komplexen, während die Kopplungen J_{12} (6.5–7.2 Hz), J_{13} und J_{14} (10.3–11.3 Hz) sowie $J(CH_3-4)$ in Komplex III (5.7 Hz) fast exakt die gleichen Werte aufweisen wie die analogen dppe-Komplexe.

Der diars-Ligand zeigt für die vier CH_3 -Gruppen in Komplex VI und im $(\eta^3-C_3H_5)V(CO)_3$ diars [4] ein Singulett, in Komplex VII (Fig. 3) dagegen zwei nahe

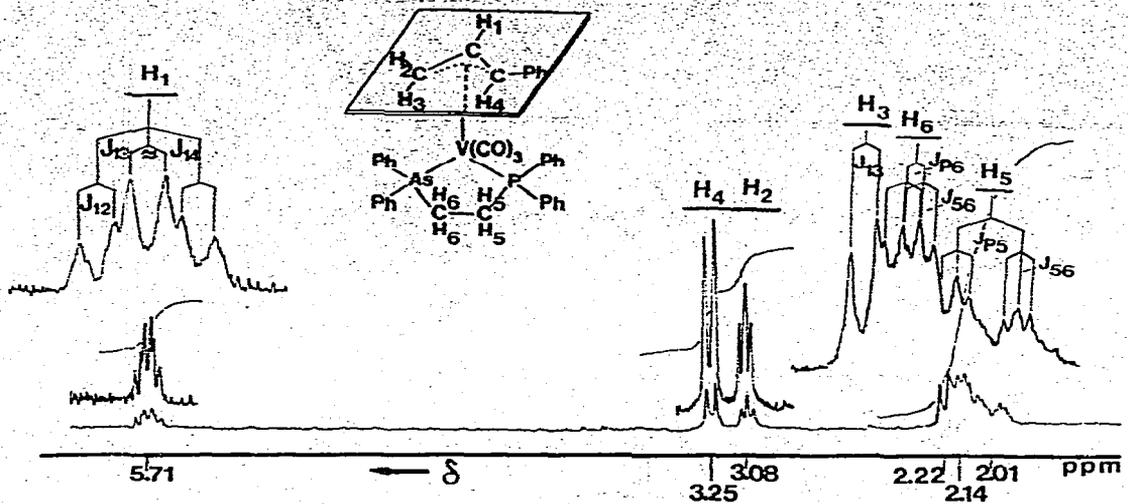


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $(\eta^3\text{-}3\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3\text{dpphos}$ (V, ohne Phenylbereich). 270 MHz, interner Standard TMS = 0 ppm, Lösungsmittel C_6D_6 .

beieinander liegende Singulets (1.32 und 1.35 ppm) im Verhältnis 9 : 3. Bedingt durch die Substitution des Allyl-Liganden in 3-Stellung wird die Äquivalenz der CH_3 -Gruppen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei Raumtemperatur aufgehoben. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von VI und VII bestätigen dies.

Bei dem Komplex $(\eta^3\text{-}3\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$ wurde früher beobachtet, dass

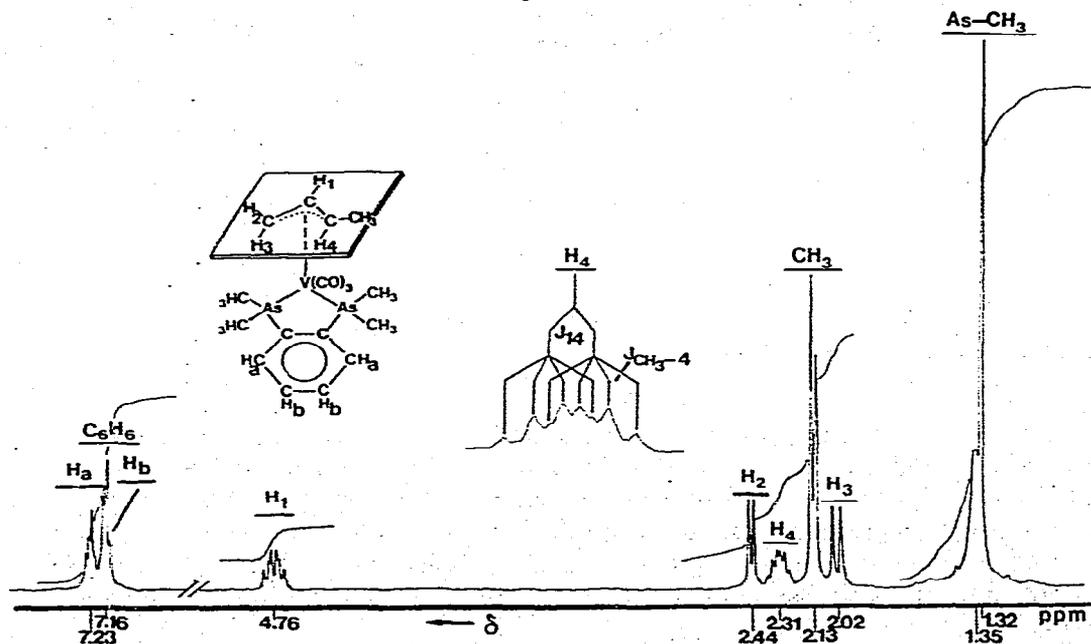


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $(\eta^3\text{-}3\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3\text{diars}$ (VII). 270 MHz, interner Standard TMS = 0 ppm, Lösungsmittel C_6D_6 .

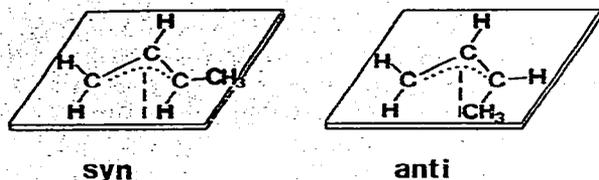


Fig. 4. *syn*- und *anti*-Isomere bei η^3 -3-CH₃C₃H₄-Komplexen.

nicht, wie bei (η^3 -3-CH₃C₃H₄)-Komplexen üblich [2,6,7], eine Mischung aus *syn*- und *anti*-Isomeren (Fig. 4) vorlag, sondern das reine *syn*-Produkt [1]. Die Vermutung, dass bei den disubstituierten η^3 -Allyl-tricarbonyl-vanadium(0)-Komplexen *anti*-Isomere aus sterischen Gründen benachteiligt sind, wird durch die

TABELLE 3

¹³C-NMR-DATEN DER η^3 -ALLYL-KOMPLEXE I—VII

Lösungsmittel C₆D₆; interner Standard TMS = 0 ppm, Arbeitsfrequenz: 22.63 MHz

Verbindung	Chemische Verschiebung ^a (ppm)		Kopplungskonstanten (Hz)		
arphos ^b	C ₅	23.9(d)	C ₈	133.16(d)	¹ J(C ₅ P) = ² J(C ₆ P) 16.2
	C ₆	25.36(d)	C ₁₁	140.96(s)	¹ J(C ₇ P) 16.2
	C ₇	139.24(d)	C ₁₂	133.35(s)	² J(C ₈ P) 17.65
I	C ₁ , C ₃	53.06(s)	C ₇	137.58(d)	¹ J(C ₅ P) = ² J(C ₆ P) 19.1
	C ₂	88.04(s)	C ₈	132.67(d)	¹ J(C ₇ P) 29.4
	C ₅	26.23(d)	C ₁₁	139.21(s)	² J(C ₈ P) 10.3
	C ₆	29.55(d)	C ₁₂	132.57(s)	
II	C ₁ , C ₃	55.36(d)	C ₆	29.68(d)	
	C ₂	105.79(s)	C ₇	137.81(d)	¹ J(C ₅ P) = ² J(C ₆ P) = 19.3
	CH ₃	25.88(s)	C ₈	132.8(d)	¹ J(C ₇ P) 27.9
	C ₅	26.37(d)	C ₁₁	139.63(s)	² J(C ₈ P) 8 ^c
			C ₁₂	132.64(s)	
III	C ₁	50.52(d)	C ₆	29.26(d)	¹ J(C ₅ P) 19.1
	C ₂	89.73(s)	C ₇ ^d	137.2, 138.0(d)	² J(C ₆ P) 20.6
	C ₃	65.92(s)	C ₈ ^d	132.16, 133.0(d)	¹ J(C ₇ P) 29.4, 27.9
	CH ₃	19.5(s)	C ₁₁ ^d	138.82, 139.47(s)	² J(C ₈ P) 10.3, 11.8
	C ₅	26.1(d)	C ₁₂ ^d	132.39, 132.77(s)	
IV ^e	C ₁	51.1(s)	C ₃	81.2(s)	
	C ₂	90.57(s)	CH ₃	23.54(s) ^f	
V ^e	C ₁	57.09(s)	C ₃	70.94(s)	
	C ₂	87.97(s)			
(η^3 -C ₃ H ₅)V(CO) ₃ diars	C ₁ , C ₃	49.92(s)	C ₄	142.5(s)	
	C ₂	87.19(s)	C ₅	130.24(s)	
	As—CH ₃	14.32(s)	C ₆	129.5(s)	
VI	C ₁ , C ₃	52.86(s)	C ₄	142.7(s)	
	C ₂	105.24(s)	C ₅	130.24(s)	
	CH ₃	27.17(s)	C ₆	129.56(s)	
	As—CH ₃	14.61(s)			
VII	C ₁	46.39(s)	As—CH ₃	13.62(s), 14.91(s)	
	C ₂	88.46(s)	C ₄	142.5(s)	
	C ₃	63.95(s)	C ₅	130.24(s)	
	CH ₃	20.01(s)	C ₆	129.56(s)	

s = Singulett, d = Dublett. ^a Chemische Verschiebung für C₉, C₁₀, C₁₃, C₁₄ wegen Überlagerung mit C₆D₆-Signalen nicht aufgeführt. ^b arphos = 1-Diphenylphosphino-2-diphenylarsinoethan. ^c Nicht exakt bestimmbar, da Überlagerung mit dem C₁₂-Signal. ^d Wegen Nichtäquivalenz der Phenylgruppen jeweils zwei Signale und Kopplungskonstanten. ^e Wegen starken Rauschens nur C₁, C₂, C₃ sicher zuzuordnen. ^f Nur ein Signal für die zwei CH₃-Gruppen.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren von III und VII bestätigt. In beiden Fällen liegt kein Hinweis auf ein *anti*-Isomer vor (vergl. Fig. 3). Auch der in 3-Stellung durch einen Phenylrest substituierte Komplex V liegt als reines *syn*-Produkt vor (Fig. 2). Das durch Reaktion aus 3-Methyl-1-brom-buten(2) entstandene (η^3 -3,3-Dimethyl-allyl)V-(CO)₃arphos (IV) besitzt natürlich auch eine *anti*-CH₃-Gruppe. Hat das System dagegen die Möglichkeit, beide Isomere zu bilden, wird das *syn*-Isomer bevorzugt.

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (Tab. 3) wurden in C₆D₆ bei 22.63 MHz (Bruker WH 90, TMS als interner Standard) aufgenommen (Bezeichnung der C-Atome Fig. 5).

Bisher konnten keine ^{13}C -Signale für die CO-Gruppen der Komplexe I–VII beobachtet werden. Um die bekannt langen Relaxationszeiten der Metallcarbonyle herabzusetzen, wurde Cr(acac)₃ zugesetzt. Jedoch führte weder dieses paramagnetische Relaxationsreagenz [8] zum Erfolg, noch die von Akhtar et al. angewandte Methode, die Relaxationszeiten der CO-Gruppen durch Messung in Toluol bei ca. –60 bis –70°C zu verkürzen [9].

Die Resonanzen für die *meta*- und *para*-C-Atome, C₉, C₁₀, C₁₃ und C₁₄ wurden von den Benzolsignalen überlagert und sind in Tabelle 3 nicht aufgeführt. Wegen der relativ schlechten Löslichkeit von IV und V hoben sich nur wenige Signale vom Rauschen ab. Alle nicht eindeutigen Resonanzen erscheinen in Tabelle 3 ebenfalls nicht.

Im Spektrum des freien arphos-Liganden werden für die C₅- und C₆-Atome der Methylgruppen zwei Dubletts bei 23.9 und 25.26 ppm beobachtet. Die Kopplungen des P-Atoms mit C₅ über eine Bindung, $^1J(\text{C}_5\text{P})$, mit C₆ über zwei Bindungen, $^2J(\text{C}_6\text{P})$ und mit dem an P gebundenen C₇ der Phenylringe, $^1J(\text{C}_7\text{P})$, sind gleich gross (16.2 Hz). Wie schon bei 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) beobachtet [10], ist $^1J(\text{C}_7\text{P})$ kleiner als $^2J(\text{C}_8\text{P})$ (17.65 Hz).

Im komplexierten arphos-Liganden tritt für die Methylengruppen das gleiche Linienmuster auf wie im freien arphos. Bei der Komplexierung erhöht sich

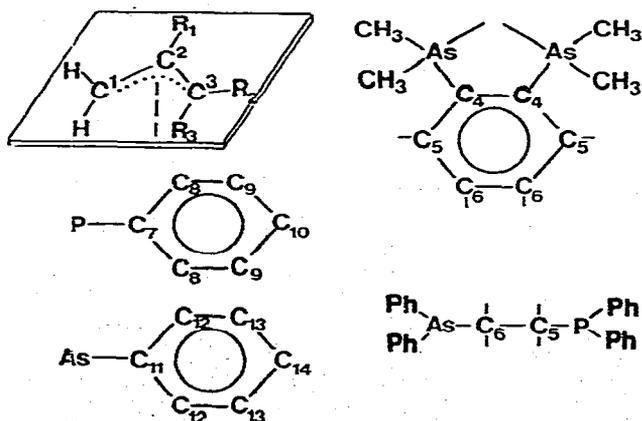


Fig. 5. Bezeichnung der C-Atome in den Komplexen I–VII und in (η^3 -C₃H₅)V(CO)₃diars.

$\delta(C_5)$ um ca. 2.2–2.3 ppm und C_6 wird stärker zu niedrigerem Feld verschoben (ca. 4–4.3 ppm) als C_5 . $^1J(C_5P)$ und $^2J(C_6P)$ steigen von 16.2 auf 19.1 bis 20.6 Hz und sind ausser für Komplex III ($^1J(C_5P)$ 19.1 Hz, $^2J(C_6P)$ 20.6 Hz) gleich gross. Während C_8 und C_{12} in arphos bei der Komplexierung zu niedrigerem Feld verschoben werden, sinken $\delta(C_7)$ und $\delta(C_{11})$ deutlich ab. Die gleiche Tendenz beobachteten Braterman et al. [11] an den Verbindungen $M(CO)_4dppm$ ($M = Mo, W$; dppm = Bis(diphenylphosphino)methan). $^1J(C_7P)$ wächst von 16.2 Hz im freien arphos auf über 29 Hz. Dagegen wird $^2J(C_8P)$ deutlich kleiner und sinkt unter den Wert von $^1J(C_7P)$. In I und II sind jeweils die beiden Phenylringe am As- bzw. P-Atom äquivalent. Im Spektrum von II treten jedoch jeweils zwei Resonanzen für C_7 , C_{11} , C_8 und C_{12} auf. Die Substitution des η^3 -Allyl-Liganden durch eine Methylgruppe in 3-Stellung bewirkt hier wiederum Nicht-äquivalenz der Phenylringe.

Im Spektrum von *o*-Phenylen-bis(dimethylarsin)(diars) zeigt sich für die As-Methylgruppen ein Singulett [12]. In den Verbindungen $(\eta^3-C_3H_5)V(CO)_3$ -diars und VI erhielten wir für die vier Methylgruppen des komplexierten Liganden ebenfalls nur ein Signal, im Komplex VII dagegen zwei Signale bei δ 13.63 ppm und δ 14.91 ppm. Wie schon im 1H -NMR-Spektrum beobachtet, sind die CH_3 -Gruppen in VII nicht äquivalent. Langford et al. erhielten bei der Vermessung des $Fe(CO)_3$ diars bis zu einer Temperatur von $-140^\circ C$ nur eine Methyl-Resonanz [12], obwohl eine Kristallstrukturuntersuchung [13] zeigte, dass die Methylgruppen im festen Zustand unterschiedliche chemische Umgebung haben und damit mindestens zwei Methylsignale zu erwarten wären. Die gleichen Beobachtungen machten Cullen und Mihichuk am *cis*- $(CH_3)_2AsC(CF_3)=C(CF_3)As(CH_3)_2W(CO)_3I_2$ [14]. Die Autoren erklären die Diskrepanz zwischen erwartetem und erhaltenem Spektrum mit fluktuierendem Verhalten der Verbindungen in Lösung. Analog könnten die Spektren von $(\eta^3-C_3H_5)V(CO)_3$ -diars und VI bei Raumtemperatur erklärt werden.

Die chemischen Verschiebungen von C_1 , C_2 und C_3 sowie der CH_3 -Gruppen in den η^3 -Allyl-Liganden bewegen sich in den erwarteten Grössenordnungen [15]. Bei Methyl-Substitution am C_2 -Atom verschiebt sich dessen Resonanz deutlich zu niedrigerem Feld (in II um 17.75 ppm, in VI um 16.78 ppm); die Verschiebungen der Nachbaratome C_1 und C_3 sind dagegen nur geringfügig (2–3 ppm). Bei Methyl-Substitution am endständigen C_3 -Atom steigt $\delta(C_3)$ um 12.86 ppm (III) bzw. 14.03 ppm (VII), bei Einführung einer zweiten CH_3 -Gruppe um weitere 15.28 ppm (IV). Die Phenyl-Substitution an C_3 (V) bewirkt eine besonders starke Verschiebung zu niedrigerem Feld (17.88 ppm).

Im Spektrum des $(\eta^3$ -3,3-Dimethyl-allyl) $V(CO)_3$ arphos (IV) wurde für die zwei CH_3 -Gruppen nur ein Singulett bei 23.54 ppm beobachtet. Wie das 1H -NMR-Spektrum zeigt, sind die Methylgruppen jedoch sicher nicht äquivalent, so dass mit grosser Wahrscheinlichkeit ein zweites Signal vom starken Rauschen überdeckt wurde.

^{31}P -NMR-Spektren

Die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren erfolgte in Deuterotoluol bei 36.44 MHz (Bruker WH 90, 85% H_3PO_4 als externer Standard).

Die Komplexe I–V zeigen bei $+20^\circ C$ jeweils ein breites, unaufgespaltenes

TABELLE 4

³¹P-NMR-DATENExterner Standard 85% H₃PO₄ = 0 ppm; Lösungsmittel Deuterotoluol; Aufnahmetemperatur -20°C

Verbindung	δ (ppm)	Δ ^a (ppm)
arphos ^b	14.6	
I	-87.0	-101.6
II	-88.6	-103.2
III	-87.3	-101.9
IV	-87.2	-101.8
V	-88.0	-102.6
HV(CO) ₄ arphos [5]	-72.8	-87.4

^a Δ = δ (Komplex) - δ (arphos) = coordination shift. ^b arphos = Ph₂AsCH₂CH₂PPh₂.

Signal mit nur ungenau bestimmbarem δ-Wert. Beim Abkühlen wird das Signal allmählich schärfer; zusätzliche Resonanzen treten bis ca. -30°C nicht auf. Tab. 4 enthält die Werte bei -20°C. Wie häufig bei Fünfring-Chelat-Komplexen beobachtet [1,16-18], erscheinen die ³¹P-Signale von I-V und HV(CO)₄arphos bei sehr niedrigem Feld. Unterhalb -30°C spaltet das Singulett aller Komplexe (ausser HV(CO)₄arphos) auf, bis schliesslich bei -80°C drei bis vier scharfe Signale unterschiedlicher Intensität zwischen -85 und -90 ppm vorliegen. Eine sichere Deutung dieses Effekts steht noch aus.

Experimentelles

Alle Operationen erfolgten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss. Bei den Photolysereaktionen wurde eine 125 Watt-UV-Hg-Hochdrucklampe verwendet.

Zur Darstellung des Ausgangsverbindungen

[Me₄N][V(CO)₄diars] wurde nach Ellis und Faltynek [4], [Et₄N][V(CO)₄arphos] und [Et₄N][V(CO)₄dpase] analog zu [Et₄N][V(CO)₄dppe] synthetisiert [19]. Bei der Umsetzung von [Et₄N][V(CO)₆] mit arphos (UV, THF) entsteht eine orangefarbene Mischung von [Et₄N][V(CO)₄arphos] und [Et₄N][V(CO)₅arphos] (dieses enthält nach ⁵¹V-NMR-Untersuchungen den arphos-Liganden vorwiegend über das P-Atom gebunden [20]). Durch Verlängerung der Bestrahlungszeiten bei stetigem Durchleiten von N₂ durch die Reaktionslösung kann zwar das Verhältnis von Di- zu Monosubstitutionsprodukt zugunsten von [Et₄N][V(CO)₄arphos] verschoben werden, reines Disubstitutionsprodukt erhielten wir jedoch nur durch fraktionierte Kristallisation. Bei der Umsetzung der Mischung mit Allylhalogeniden reagiert nur [Et₄N][V(CO)₄arphos], während [Et₄N][V(CO)₅arphos] als gelber Rückstand verbleibt. Auf diese Weise lässt sich [Et₄N][V(CO)₅arphos] rein darstellen. Die Reaktion von [Et₄N][V(CO)₆] mit dpase ergibt auch bei tagelanger UV-Bestrahlung eine gelborange Mischung mit nur ca. 10% [Et₄N][V(CO)₄dpase] und 90% [Et₄N][V(CO)₅dpase]. Eine Steigerung der Ausbeute bis 40% gelang bei stetigem Durchleiten von N₂. ν(CO)-Absorptionen (in KBr, cm⁻¹):

$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{arphos}]$	1898m, 1800vs, 1730s
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{arphos}]$	1962m, 1855m(sh), 1795vs
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dpase}]$	1897m, 1782vs, 1750m(sh)
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{dpase}]$	1960m, 1862m, 1800vs

Darstellung der Komplexe I—V

η^3 -Allyl-tricarbonyl(1-diphenylphosphino-2-diphenylarsinoethan)vanadium(0), (η^3 - C_3H_5) $\text{V}(\text{CO})_3\text{arphos}$ (I).

η^3 -2-Methyl-allyl-tricarbonyl(1-diphenylphosphino-2-diphenylarsinoethan)vanadium(0), (η^3 -2- $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4$) $\text{V}(\text{CO})_3\text{arphos}$ (II).

η^3 -3-Methyl-allyl-tricarbonyl(1-diphenylphosphino-2-diphenylarsinoethan)vanadium(0), (η^3 -3- $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4$) $\text{V}(\text{CO})_3\text{arphos}$ (III).

η^3 -3,3-Dimethylallyl-tricarbonyl(1-diphenylphosphino-2-diphenylarsinoethan)vanadium(0), (η^3 -3,3-(CH_3) $_2\text{C}_3\text{H}_3$) $\text{V}(\text{CO})_3\text{arphos}$ (IV).

η^3 -3-Phenyl-allyl-tricarbonyl(1-diphenylphosphino-2-diphenylarsinoethan)vanadium(0), (η^3 -3- $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_4$) $\text{V}(\text{CO})_3\text{arphos}$ (V).

Die Darstellung von I—V mit Allylchlorid, Methallylchlorid, Crotylchlorid, 3-Chlor-1-buten, 3-Methyl-1-brom-buten(2), Cinnamylchlorid und Cinnamylbromid erfolgte nach dem gleichen Verfahren. Stellvertretend sei hier die Synthese von I beschrieben:

1.2 g (1.63 mmol) $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{arphos}]$ mit 150 ml THF (das Salz löst sich nur teilweise) werden auf -10°C abgekühlt. Nach Zugabe von 5 ml (62 mmol) Allylchlorid wird 75 min lang unter Rühren mit UV-Licht bestrahlt. Mit fortschreitender Reaktion löst sich alles $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{arphos}]$. Nach Filtrieren und Eindampfen der tiefroten Reaktionslösung nimmt man I mit ca. 30 ml Ether auf, filtriert erneut, engt ein und versetzt mit n-Hexan. Bei -40°C kristallisiert orangerotes I, das durch mehrmaliges Waschen mit wenig kaltem Hexan von freiem arphos befreit wird. Umkristallisation aus THF/Hexan ergibt: 350 mg (0.57 mmol) = 35% Ausbeute.

Darstellung der Komplexe VI und VII

η^3 -2-Methyl-allyl-tricarbonyl[o-phenylen-bis(dimethylarsin)]vanadium(0), (η^3 -2- $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4$) $\text{V}(\text{CO})_3\text{diars}$, (VI).

η^3 -3-Methyl-allyl-tricarbonyl[o-phenylen-bis(dimethylarsin)]vanadium(0), (η^3 -3- $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4$) $\text{V}(\text{CO})_3\text{diars}$, (VII):

Die für VI und VII gleiche Darstellungsmethode aus $[\text{Me}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{diars}]$ und Methallylchlorid, Crotylchlorid oder 3-Chlor-1-buten sei hier am Beispiel von VII beschrieben:

1.6 g (3.06 mmol) $[\text{Me}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{diars}]$, gelöst in 70 ml THF, werden mit 10 ml Crotylchlorid versetzt und 5 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Eindampfen der roten Reaktionslösung extrahiert man VII durch dreimaliges Ausschütteln mit jeweils 20 ml n-Hexan. Es fällt nach Filtration und Eindampfen der Hexanlsg. als orangerotes, mikrokristallines Produkt an. Reinigung durch zweimaliges Umkristallisieren aus THF/Hexan. Ausbeute: 750 mg (1.58 mmol) = 52%.

Die roten (I—VI, VI—VII) bis schwarzen (V) Komplexe lösen sich alle sehr gut in THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 und Aceton, sehr gut (I, II, VI, VII) bis mittelmäs-

TABELLE 5

ZERSETZUNGSBEREICH, ANALYSEN- UND IR-DATEN DER KOMPLEXE I—VII

	Zersetzungs- bereich (°C)	Analysen gef. (ber.) (%)					$\nu(\text{CO})$ -Banden (in THF/Hexan, cm^{-1})
		C	H	V	P	As	
I	98—102	62.12 (62.11)	4.78 (4.69)	7.77 (8.25)	5.07 (5.01)	12.40 (12.13)	1945m, 1865m, 1833vs
II	76—83	62.78 (62.63)	5.32 (4.90)	6.15 (8.07)	4.62 (4.90)	12.37 (11.86)	1945m, 1874m, 1826vs
III	103—111	62.80 (62.63)	5.39 (4.90)	7.89 (8.07)	5.0 (4.90)	11.92 (11.86)	1943m, 1870m, 1831vs
IV	92—97	63.31 (63.13)	5.38 (5.11)	7.44 (7.89)	4.77 (4.80)	11.76 (11.61)	1938m, 1853m, 1828vs
V	105—108	65.63 (65.68)	5.14 (4.90)	7.75 (7.35)	4.37 (4.46)	10.96 (10.80)	1946m, 1876m, 1829vs
VI	95—103	42.83 (42.86)	4.90 (4.83)	10.50 (10.71)		32.30 (31.51)	1943m, 1869s, 1828vs
VII	100—110	43.45 (42.86)	4.93 (4.83)	10.41 (10.71)		31.83 (31.51)	1941m, 1860s, 1834ss

sig (IV, V) in aromatischer Kohlenwasserstoffen, gut bis mässig (V) in Ether, mittelmässig (VI, VII) bis wenig (I—V) in gesättigten Kohlenwasserstoffen und Alkoholen, mässig in Acetonitril. Sie sind unlöslich in Wasser. Die kristallinen Verbindungen zersetzen sich an der Luft innerhalb von Stunden bis wenigen Tagen.

Über eine Kristallstrukturuntersuchung des (η^3 -Crotyl)V(CO)₃diars (VII) wird an anderer Stelle berichtet werden [21].

Dank

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

Literatur

- 1 U. Franke und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 121 (1976) 355.
- 2 M. Schneider und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 73 (1974) C7.
- 3 M. Schneider und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 121 (1976) 189.
- 4 J.E. Ellis und R.A. Faltynek, J. Organometal. Chem., 93 (1975) 205.
- 5 U. Franke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 6 W.R. McLellan, H.H. Hoehn, H.N. Cripps, E.L. Muettterties und B.W. Howk, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 1601.
- 7 D.W. Moore, H.B. Jonassen und T.B. Joyner, Chem. Ind., (1960) 1304.
- 8 O.A. Gansow, A.R. Burke und G.N. LaMar, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1972) 456.
- 9 M. Akhtar, P.D. Ellis, A.G. MacDiarmid und J.D. Odom, Inorg. Chem., 11 (1972) 2917.
- 10 R.B. King, J. Chem. Soc., Perkin II, (1975) 938.
- 11 P.S. Braterman, D.W. Milne, E.W. Randall und E. Rosenberg, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1973) 1028.
- 12 R. Langford, M. Akhtar, P.E. Ellis, A.G. MacDiarmid und J.D. Odom, Inorg. Chem., 14 (1975) 2937.
- 13 D.S. Bronon und G.W. Bushnell, Acta Crystallogr., 22 (1967) 296.
- 14 W.R. Cullen und L.M. Mihichuk, Can. J. Chem., 54 (1976) 2548.
- 15 A.N. Nesmeyanov, L.A. Fedorov, N.P. Avakyan, P.V. Petrovskii, E.J. Fedin, E.V. Arshavskaya und J.J. Kritskaya, J. Organometal. Chem., 101 (1975) 121.

- 16 D.A. Edwards und J. Marshalsea, *J. Organometal. Chem.*, 96 (1975) C50.
- 17 P.E. Garrou, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1435.
- 18 T. Tatsumi, M. Hidai und Y. Uchida, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2530.
- 19 A. Davison und J.E. Ellis, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 239.
- 20 R. Dehder, Universität Hamburg. persönliche Mitteilung.
- 21 In Vorbereitung.