

# Neue Vanadium-Komplexe mit substituentenfreien Phosphorliganden <sup>1</sup>

Max Herberichold <sup>\*</sup>, Gudrun Frohmader, Wolfgang Milius

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth, Germany

Eingegangen den 1. Dezember 1995; in revidierter Form den 1. März 1996

## Abstract

The photo-induced reaction of the half-sandwich complex  $\text{Cp}^* \text{V}(\text{CO})_4$  (**1**) ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ , pentamethylcyclopentadienyl) with white phosphorus ( $\text{P}_4$ ) in tetrahydrofuran solution at  $0^\circ\text{C}$  leads to a mixture of carbonyl-containing vanadium–phosphorus compounds such as  $\text{Cp}^* \text{V}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_4)$  (**2**),  $\text{Cp}^* \text{V}(\text{CO})_2(\text{P}_n)$  (**3**),  $\text{Cp}^* (\text{CO})\text{V}(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-P}_2)_2\text{V}(\text{CO})\text{Cp}^*$  (**4**) and  $\text{Cp}^* (\text{CO})_2\text{V}[\mu\text{-}\eta^4, \eta^1\text{-P}_4]\text{V}(\text{CO})_3\text{Cp}^*$  (**5**). Complete displacement of the carbonyl ligands in **2–5** by either thermolysis or photolysis (with or without  $\text{P}_4$ ) always gives the known tripledecker complex  $\text{Cp}^* \text{V}(\mu\text{-}\eta^6, \eta^6\text{-P}_6)\text{VCp}^*$  (**6**) (O.J. Scherer, J. Schwalb, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim and R. Gross, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 443) which is considered to be the thermodynamically stable end product in the system  $\text{Cp}^* \text{V}(\text{CO})_4\text{-P}_4$ . According to the X-ray structure determination the binuclear complex **5** contains a  $[\text{Cp}^* \text{V}(\text{CO})_3]$  fragment attached to **2**. The reaction of **2** with  $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})$  gives a mixture of  $\text{Cp}^* \text{V}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  (**7**) and  $\text{Cp}^* \text{V}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$  (**8**). The spectroscopic data of the new compounds **2–5** are discussed.

Carbonyl-free vanadium–phosphorus complexes are obtained by cothermolysis of  $\text{Cp}^{(1)}\text{V}(\text{CO})_4$  ( $\text{Cp}^{(1)} = \text{Cp}$  (**9a**),  $\text{Cp}'$  (**9b**),  $\text{Cp}''$  (**9c**)) ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ , cyclopentadienyl;  $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$ , methylcyclopentadienyl;  $\text{Cp}'' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CMe}_3)$ , *tert*-butylcyclopentadienyl) and  $\text{P}_4$  in boiling xylene. With the exception of  $(\eta^5\text{-indenyl})\text{V}(\text{CO})_4$  (**10**) as starting material, the reactions result in the formation of both a tripledecker,  $\text{Cp}^{(1)}\text{V}(\mu\text{-}\eta^6, \eta^6\text{-P}_6)\text{VCp}^{(1)}$  ( $\text{Cp}^{(1)} = \text{Cp}$  (**11a**),  $\text{Cp}'$  (**11b**),  $\text{Cp}''$  (**11c**)), and a cluster,  $\text{Cp}^{(1)}_4\text{V}_4(\text{P}_3)_2$  ( $\text{Cp}^{(1)} = \text{Cp}$  (**12a**),  $\text{Cp}'$  (**12b**),  $\text{Cp}''$  (**12c**)). In the case of the bulky indenyl ring ligand, only the tripledecker  $(\eta^5\text{-indenyl})\text{V}(\mu\text{-}\eta^6, \eta^6\text{-P}_6)\text{V}(\eta^5\text{-indenyl})$  (**11d**) could be isolated. An X-ray structure analysis carried out for **12a** reveals a distorted cubane framework with vanadium and phosphorus atoms occupying alternating corners. Two  $\text{P}_3$  units are arranged perpendicular to the two V=V face diagonals on opposite faces of the cube.

## Zusammenfassung

Die photo-induzierte Reaktion des Halbsandwich-Komplexes  $\text{Cp}^* \text{V}(\text{CO})_4$  (**1**) ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ , Pentamethylcyclopentadienyl) mit weißem Phosphor ( $\text{P}_4$ ) in Tetrahydrofuran-Lösung bei  $0^\circ\text{C}$  führt zu einem Gemisch carbonyl-haltiger Vanadium–Phosphor-Verbindungen wie  $\text{Cp}^* \text{V}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_4)$  (**2**),  $\text{Cp}^* \text{V}(\text{CO})_2(\text{P}_n)$  (**3**),  $\text{Cp}^* (\text{CO})\text{V}(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-P}_2)_2\text{V}(\text{CO})\text{Cp}^*$  (**4**) and  $\text{Cp}^* (\text{CO})_2\text{V}[\mu\text{-}\eta^4, \eta^1\text{-P}_4]\text{V}(\text{CO})_3\text{Cp}^*$  (**5**). Vollständige Verdrängung der Carbonyl-Liganden in **2–5** durch Thermolyse oder Photolyse (mit oder ohne  $\text{P}_4$ ) ergibt stets den bekannten Tripeldecker-Komplex  $\text{Cp}^* \text{V}(\mu\text{-}\eta^6, \eta^6\text{-P}_6)\text{VCp}^*$  (**6**) (O.J. Scherer, J. Schwalb, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim und R. Gross, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 443), der als das thermodynamisch stabile Endprodukt im Reaktionssystem  $\text{Cp}^* \text{V}(\text{CO})_4\text{-P}_4$  angesehen wird. Der röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Zweikern-Komplex **5** ist als  $[\text{Cp}^* \text{V}(\text{CO})_3]$ -Addukt an **2** aufzufassen. Durch Umsetzung von **2** mit  $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})$  wird ein Gemisch aus  $\text{Cp}^* \text{V}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  (**7**) und  $\text{Cp}^* \text{V}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_4)[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$  (**8**) erhalten. Die spektroskopischen Daten der neuen Verbindungen **2–5** werden diskutiert.

Carbonylfreie Vanadium–Phosphor-Komplexe werden durch Cothermolysen von  $\text{Cp}^{(1)}\text{V}(\text{CO})_4$  ( $\text{Cp}^{(1)} = \text{Cp}$  (**9a**),  $\text{Cp}'$  (**9b**),  $\text{Cp}''$  (**9c**)) ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ , Cyclopentadienyl;  $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$ , Methylcyclopentadienyl;  $\text{Cp}'' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CMe}_3)$ , *tert*-Butylcyclopentadienyl) und  $\text{P}_4$  in siedendem Xylol erhalten. Mit Ausnahme von  $(\eta^5\text{-indenyl})\text{V}(\text{CO})_4$  (**10**) als Edukt entsteht zusätzlich zum Tripeldecker-Komplex  $\text{Cp}^{(1)}\text{V}(\mu\text{-}\eta^6, \eta^6\text{-P}_6)\text{VCp}^{(1)}$  ( $\text{Cp}^{(1)} = \text{Cp}$  (**11a**),  $\text{Cp}'$  (**11b**),  $\text{Cp}''$  (**11c**)) ein Cluster  $\text{Cp}^{(1)}_4\text{V}_4(\text{P}_3)_2$  ( $\text{Cp}^{(1)} = \text{Cp}$  (**12a**),  $\text{Cp}'$  (**12b**),  $\text{Cp}''$  (**12c**)). Im Falle des sterisch anspruchsvollen Indenyl-Ringliganden konnte nur der entsprechende Tripeldecker-Komplex  $(\eta^5\text{-indenyl})\text{V}(\mu\text{-}\eta^6, \eta^6\text{-P}_6)\text{V}(\eta^5\text{-indenyl})$  (**11d**) isoliert werden. Die Röntgenstrukturanalyse von **12a** ergibt eine Pseudocuban-Struktur, in der Vanadium- und Phosphorzentren

<sup>\*</sup> Corresponding author.

<sup>1</sup> Frau Professor Marianne Baudler, Köln, zum 75. Geburtstag gewidmet.

alternierend die Ecken eines verzerrten Würfels besetzen. Senkrecht zu den V–V Flächendiagonalen auf gegenüberliegenden Würfelflächen ist jeweils eine  $P_3$ -Einheit angeordnet.

**Keywords:** Vanadium; Phosphorus; Tripledecker complexes; Cubane cluster; X-ray crystallography

## 1. Einleitung

Über die vielfältige Koordinationschemie substituentenfreier Phosphorliganden wurde in einer Vielzahl von Veröffentlichungen [1–17] berichtet. Als Zugang zu neuen  $P_n$ -Einheiten bietet sich, im Hinblick auf die leichte Substituierbarkeit von CO-Liganden, die Umsetzung von  $P_4$  mit carbonylhaltigen Übergangsmetall-Verbindungen an. Dabei kann die Isolobalanalogie von  $P_n$ - und  $(CH)_n$ -Einheiten [18] als Wegweiser dienen, so daß sich strukturell untersuchte Alkinkomplexe zum Vergleich heranziehen lassen. Die Umsetzungen mit  $P_4$  ergeben — in Abhängigkeit von Stöchiometrie, Reaktionsbedingungen und Struktur des Carbonylmetall-Fragments — in der Regel Produktgemische. Besonderes Interesse haben Verbindungen mit cyclischen Phosphorliganden gefunden. Eine formale Unterscheidung läßt sich treffen zwischen Sandwich-Komplexen einerseits, in denen neben einer  $P_3$ -,  $P_4$ - oder  $P_5$ -Einheit ein aromatischer Ringligand an das Übergangsmetall koordiniert ist, und Tripeldecker-Komplexen andererseits, die einen  $P_3$ -,  $P_5$ - oder  $P_6$ -Ring als Mitteldeck zwischen zwei Metallzentren enthalten (Abb. 1).

Aus einer früheren Arbeit von Scherer et al. [1] war bekannt, daß die Umsetzung von  $Cp^*V(CO)_4$  (**1**) ( $Cp^*$  = Pentamethylcyclopentadienyl) mit  $P_4$  in siedendem Xylol den Tripeldecker-Komplex **6** ergibt (Schema 1).

Wie wir in einer vorausgegangenen Mitteilung [19] erläutert hatten, führen schonendere Versuchsbedingungen zur Bildung carbonylhaltiger  $Cp^*V$ -Komplexe mit substituentenfreien Phosphorliganden, die gleichzeitig Vorstufen von **6** darstellen. Es lag daher nahe, durch photo-induzierte Umsetzungen den Zusammenhang zu **6** aufzuzeigen. Zusätzlich wurden weitere Halbsandwich- $V(CO)_4$ -Komplexe mit unterschiedlich substituierten Fünfringliganden ( $Cp = \eta^5-C_5H_5$ , Cyclopentadienyl;  $Cp' = \eta^5-C_5H_4Me$ , Methylcyclopentadienyl;  $Cp'' = \eta^5-C_5H_4(CMe_2)$ , *tert*-Butylcyclopentadienyl und  $\eta^5$ -indenyl) für Reaktivitätsstudien herangezogen.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Photo-induzierte Darstellung carbonylhaltiger Vanadium-Phosphor-Komplexe

Die Photolyse von  $Cp^*V(CO)_4$  (**1**) in Gegenwart von  $P_4$  in THF-Lösung bei 0°C ergab vier Produkte 2–5, die in Schema 2 in der Reihenfolge angegeben sind, in der sie bei der Säulenchromatographie eluiert werden. Die

Bildung des Tripeldecker-Komplexes **6** wurde nicht beobachtet.

Bei Verwendung eines dreifachen Überschusses an Phosphor ( $V:P = 1:3$ ) wurden alle Produkte in größeren Ausbeuten isoliert, als sie bei den Umsetzungen im Verhältnis  $V:P = 1:2$  oder  $1:1$  erhalten werden konnten. Die Verbindungen 2–5 sind in unpolaren Solvenzien wie Pentan oder Hexan mäßig, in polaren Lösungsmitteln wie  $CH_2Cl_2$  oder THF gut löslich und nur unter Schutzgas (Argon) beständig; **3** zersetzt sich bei Raumtemperatur und muß daher bei  $-20^\circ C$  aufbewahrt werden. Die neuen Komplexe lassen sich anhand der NMR- und IR-Spektren (Tabelle 1) sowie durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen analoger Nb- oder Ta-Verbindungen [2,3] identifizieren. Während **2** als oranges Öl erhalten wird, entstehen **4** und **5** als grünes bzw. rotbraunes Pulver. Durch Kristallisation des Zweikern-Komplexes **5** aus einer gesättigten  $CH_2Cl_2$ -Hexan-Mischung bei Raumtemperatur wurden zur Röntgenstrukturanalyse taugliche, dunkelrote Kristalle erhalten.

### 2.2. Charakterisierung der carbonylhaltigen Produkte 2–5

Der einkernige Komplex  $Cp^*V(CO)_2(\eta^4-P_4)$  (**2**) ist nach  $Cp^*Nb(CO)_2(\eta^4-P_4)$  [2] und  $Cp''Ta(CO)_2(\eta^4-P_4)$

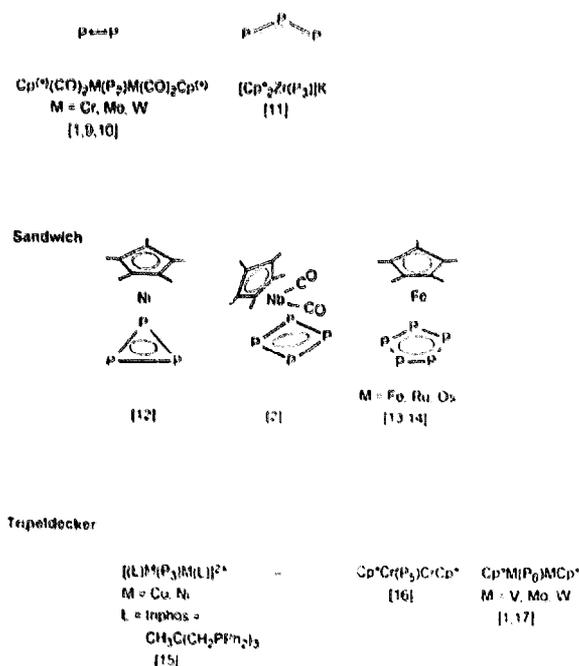
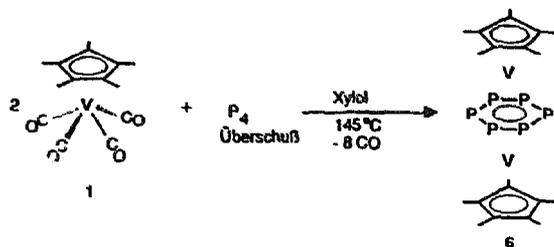


Abb. 1. Übergangsmetall-Komplexe mit substituentenfreien Phosphorliganden.



Schema 1.

(Cp<sup>tt</sup> = η<sup>5</sup>-1,3-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1,3-Di(*tert*-butyl)cyclopentadienyl) [3] das dritte Beispiel einer Verbindung von Elementen der 5. Nebengruppe mit einem Tetraphospha-cyclobutadien-Liganden. Der δ<sup>51</sup>V-Wert von -1034 ppm und die sehr geringe Halbwertsbreite (90 Hz) sind typisch für [Cp<sup>\*</sup>V(CO)<sub>2</sub>]-Fragmente (Tabelle 1). Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum wird Temperaturabhängigkeit beobachtet, die sich mit einer gehinderten Rotation des P<sub>4</sub>-Rings erklären läßt. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von 2 zeigt bei Raumtemperatur nur ein scharfes Singulett; beim Abkühlen verbreitert sich das Signal, bis bei T = 243 K Koaleszenz eintritt; bei 223 K wird schließlich ein AM<sub>2</sub>X-Spinsystem beobachtet. Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG<sup>‡</sup> wurde zu 40.6 ± 0.9 kJ mol<sup>-1</sup> bestimmt; sie ist kleiner als bei den röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Verbindungen Cp<sup>\*</sup>Nb(CO)<sub>2</sub>(η<sup>4</sup>-P<sub>4</sub>) (43.6 kJ mol<sup>-1</sup> [20]) und Cp<sup>tt</sup>Ta(CO)<sub>2</sub>(η<sup>4</sup>-P<sub>4</sub>) (63.5 ± 0.9 kJ mol<sup>-1</sup> [3]). Die Zunahme von ΔG<sup>‡</sup> in der Reihe V-Nb-Ta steht in Einklang mit einer zunehmend größeren Stabilität der Metall-Phosphor-Bindung bei den schwereren Homologen.

Verbindung 3 (Cp<sup>\*</sup>V(CO)<sub>2</sub>(P<sub>n</sub>) (n = 3?)) ist vermutlich am Vanadiumzentrum paramagnetisch; es konnte

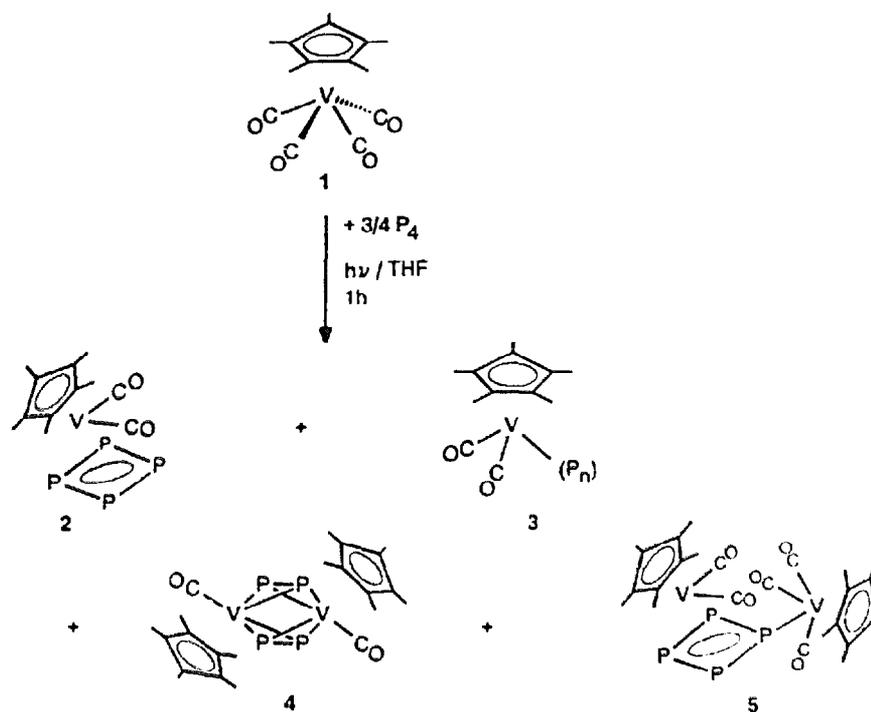
kein <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum erhalten werden. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ist ein breites Signal bei +170 ppm zu beobachten, welches auch bei tiefen Temperaturen keine Veränderung erfährt. Das Elutionsverhalten von 3 (Elution mit der relativ unpolaren Mischung Hexan-Toluol 6:1) weist auf eine einkernige Zusammensetzung hin. Im EI-Massenspektrum treten neben schwereren Rekombinationsprodukten die Fragmentationen Cp<sub>2</sub><sup>+</sup>V<sub>2</sub>P<sub>6</sub><sup>+</sup> (m/e 558, I<sub>rel</sub> 24%), Cp<sub>2</sub><sup>+</sup>V<sub>2</sub>P<sub>5</sub><sup>+</sup> (m/e 527, I<sub>rel</sub> 100%) und Cp<sub>2</sub><sup>+</sup>V<sub>2</sub>P<sub>3</sub><sup>+</sup> (m/e 279, I<sub>rel</sub> 3%) auf; das FD-Massenspektrum zeigt das Ion Cp<sub>2</sub><sup>+</sup>V<sub>2</sub>P<sub>6</sub><sup>+</sup> (m/e 558), welches unter CO-Abspaltung und nachfolgender Rekombination zweier [Cp<sup>\*</sup>V(P<sub>3</sub>)]-Fragmente entstanden sein könnte. Elutionsverhalten und Massenspektren würden dem Vorliegen eines P<sub>3</sub>-Rings, der zu einer paramagnetischen 17-Valenzelektronenverbindung führen würde, nicht widersprechen. Einen endgültigen Beweis für Zusammensetzung und strukturellen Aufbau von 3 kann jedoch nur eine Röntgenstrukturanalyse erbringen.

Als drittes Produkt wurde Cp<sup>\*</sup>(CO)V(μ-η<sup>2</sup>, η<sup>2</sup>-P<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V(CO)Cp<sup>\*</sup> (4) in einer schmalen grünen Bande von der Säule eluiert. In Lösung tritt bei Raumtemperatur Zersetzung ein, als Feststoff kann 4 unter Argon bei -20°C mehrere Wochen ohne Veränderung aufbewahrt werden. Nachdem in den NMR-Spektren von 4 nur eine einzige Sorte von Cp<sup>\*</sup>-Liganden, V- und P-Zentren beobachtet wird, mußte auf einen symmetrischen Aufbau geschlossen werden. Das FD-Massenspektrum zeigt das Molekülion bei m/e 552. Da im IR-Spektrum nur eine einzige, intensive Bande für die beiden CO-Liganden auftritt, wird durch Vergleich mit dem röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Komplex

Tabelle 1  
Spektroskopische Daten von 1–6

Komplex	Farbe	NMR-Spektren			δ <sup>1</sup> H <sup>a</sup>	δ <sup>13</sup> C <sup>a</sup>	IR <sup>b</sup> ν(CO) (cm <sup>-1</sup> )
		δ <sup>51</sup> V <sup>a</sup> (Δν <sub>1/2</sub> )	δ <sup>31</sup> P <sup>a</sup> (Δν <sub>1/2</sub> )				
			298 K	223 K			
Cp <sup>*</sup> V(CO) <sub>2</sub> (1)	orange	-1454 (117)			1.53	104.4, 10.5	2015 s 1915 vs 1885 w
Cp <sup>*</sup> V(CO) <sub>2</sub> (η <sup>4</sup> -P <sub>4</sub> ) (2)	orange	-1034 (90)	123 (56)	189.4 t (1) (P <sub>A</sub> ) 123.9 t (1) (P <sub>X</sub> ) 72.8 dd (2) (P <sub>M</sub> )	1.56	103.9, 12.0	1982 s 1945 s
Cp <sup>*</sup> V(CO) <sub>2</sub> (P <sub>n</sub> ) (3)	schwarz	—	170 (2000 Hz)		1.49	99.7, 23.7	1942 s 1897 m
Cp <sup>*</sup> (CO)V(μ-η <sup>2</sup> , η <sup>2</sup> -P <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V(CO)Cp <sup>*</sup> (4)	grün	625 (250)	245 (120)		2.10	104.2, 17.4	1875 s
Cp <sup>*</sup> (CO) <sub>2</sub> V[μ-η <sup>4</sup> , η <sup>1</sup> -P <sub>3</sub> ]V(CO) <sub>2</sub> Cp <sup>*</sup> (5)	rotbraun	-1177 (1) (480) -1688 (1) (800)	230 (1) (P <sub>A</sub> ) 113 (2) (P <sub>M</sub> ) 73 (1) (P <sub>X</sub> )	224 (1) (P <sub>A</sub> ) 99.5 (1) (P <sub>X</sub> ) 91.7 (2) (P <sub>M</sub> ) (breit)	1.84 (15) 1.55 (15)	104.4, 11.9 106.7, 11.1	1989 s 1961 w 1945 s 1880 vs 1862 s
Cp <sup>*</sup> V(μ-η <sup>6</sup> , η <sup>6</sup> -P <sub>6</sub> )V(CO) <sub>2</sub> Cp <sup>*</sup> (6)	grün	79 spt <sup>a,c</sup>	164.9 <sup>f</sup> (540)		1.32	108.2, 13.9	

<sup>a</sup> C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung, 298 K. <sup>b</sup> ν(CO) in Hexan-Lösung. <sup>c</sup> CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung, 223 K. <sup>d</sup> Spinsystem höherer Ordnung. <sup>e</sup> Toluol-Lösung (ext. Lock). <sup>f</sup> J(<sup>51</sup>V<sup>31</sup>P) = 57 Hz, 298 K. <sup>g</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung (ext. Lock), 298 K.



Schema 2.

$\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Ta}(\mu, \eta^2\text{-P}_2)_2\text{Ta}(\text{CO})\text{Cp}^*$  [3] eine transständige Anordnung von  $\text{Cp}^*$ - und  $\text{CO}$ -Liganden vorgeschlagen; bei einer ebenfalls denkbaren cis-Anordnung wären zwei Absorptionsbanden zu erwarten, wie dies in *cis*- $[\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Mo}(\mu, \eta^2, \eta^2\text{-P}_2)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$  [21] und  $\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Mo}(\mu, \eta^2, \eta^2\text{-As}_2)_2\text{Mo}(\text{CO})\text{Cp}^*$  [22] auch beobachtet wird. Die  $\text{P}_2$ -Brücke in 4 wurde als 4-Elektronendonator berücksichtigt, demnach sind pro Vanadium 16 Valenzelektronen vorhanden. Für die Formulierung einer 18-Valenzelektronenkonfiguration müßte formal eine  $\text{V}=\text{V}$ -Doppelbindung angenommen werden; diesem Vorschlag widerspricht aber die relativ kleine Halbwertsbreite des Signals im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum (250 Hz).

Struktur und Zusammensetzung der Zweikernverbindung  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{V}[\mu, \eta^4, \eta^1\text{-P}_3]\text{V}(\text{CO})_3\text{Cp}^*$  (5)

wurden durch spektroskopische Methoden sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse sichergestellt (Tabellen 1–3, Abb. 2). Das IR-Spektrum im Bereich der Carbonylschwingungen läßt sich als Überlagerung eines  $\text{Cp}^*\text{V}$ -Dicarbonyl- und eines  $\text{Cp}^*\text{V}$ -Tricarbonylmusters erklären.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen die Signale von zwei unterschiedlichen  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden; durch Vergleich mit  $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_4)$  (2) kann eine eindeutige Signalzuordnung getroffen werden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum werden drei Signalgruppen der Intensität 1:2:1 beobachtet, wobei das breite Signal bei  $\delta = 230$  ppm dem Phosphoratom zugeordnet wird, welches an zwei Vanadiumzentren koordiniert ist. Das komplexe Aufspaltungsmuster bei  $\delta = 113$  und 73 ppm läßt sich als  $\text{M}_2\text{X}$ -Teil eines  $\text{AM}_2\text{X}$ -Spinsystems interpretieren. Erst bei tiefen Temperaturen (223 K) ist die

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) in  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{V}[\mu, \eta^4, \eta^1\text{-P}_3]\text{V}(\text{CO})_3\text{Cp}^*$  (5)

P(1)–P(2)	215.9(1)	V(1)–P(1)	258.2(1)	V(2)–P(1)	237.2(1)
P(1)–P(4)	215.4(1)	V(1)–P(2)	257.5(1)		
P(2)–P(3)	213.4(1)	V(1)–P(3)	250.9(1)	V(1)–Cp <sup>*</sup>	196.1 <sup>a</sup>
P(3)–P(4)	214.1(1)	V(1)–P(4)	256.9(1)	V(2)–Cp <sup>*</sup>	192.6 <sup>a</sup>
P(1)–P(2)–P(3)	85.7(1)			Cp <sup>*</sup> –V(1)–P(1)	175.9
P(1)–P(4)–P(3)	85.7(1)			Cp <sup>*</sup> –V(1)–P(2)	129.2
P(2)–P(3)–P(4)	94.8(1)			Cp <sup>*</sup> –V(1)–P(3)	106.1
P(2)–P(1)–P(4)	93.7(1)			Cp <sup>*</sup> –V(1)–P(4)	127.1
				Cp <sup>*</sup> –V(2)–P(1)	117.1
V(1)–P(1)–V(2)	145.3(1)				
V(2)–P(1)–P(2)	132.2(1)				
V(2)–P(1)–P(4)	129.4(1)				

<sup>a</sup> Abstand des Metalls zum Zentrum des  $\text{Cp}^*$ -Ringes.

thermische Entkopplung des Quadrupolkerns Vanadium vollständig, und es sind dann drei breite Signale der Intensität 1 : 1 : 2 zu erkennen.

### 2.3. Molekülstruktur von $Cp^*V(CO)_2V[\mu-\eta^4, \eta^1-P_4]V(CO)_3Cp^*$ (5)

Der zweikernige Komplex 5 kristallisiert mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und ist nach dem Tripeldecker 6 [1] der zweite  $Cp^*V$ -Phosphor-Komplex, der röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnte (Abb. 2). Wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 angegeben, Tabelle 3 enthält die Lageparameter in Bruchteilen der Elementarzellenkonstanten.

Das Metall V(1) ist von den Zentren eines  $Cp^*$ - und des  $P_4$ -Liganden sowie von zwei Carbonylsubstituenten verzerrt tetraedrisch umgeben. Die  $P_4$ -Einheit bildet ein leicht deformiertes Quadrat, wobei die Abstände P(1)–P(2) und P(1)–P(4) mit durchschnittlich 215.7(1) pm gegenüber den anderen beiden P–P-Abständen (durchschnittlich 213.8(1) pm) verlängert sind; ebenso ist der Winkel an P(1) und P(3) mit 93.7(1)° aufgeweitet. Diese rautenförmige Verzerrung des  $cyclo-P_4$ -Liganden wurde auch bei  $Cp^*Nb(CO)_2(\eta^4-E_4)(E = P, As)$  [2,23] beobachtet.

### 2.4. Der Tripeldecker-Komplex $Cp^*V(\mu-\eta^6, \eta^6-P_6)VCp^*$ (6) als thermodynamisch stabiles Endprodukt im Reaktionssystem $Cp^*V(CO)_4-P_4$

Aus Schema 3 wird ersichtlich, daß der von Scherer et al. synthetisierte Tripeldecker  $Cp^*V(\mu-\eta^6, \eta^6-$

$P_6)VCp^*$  (6) [1] das Endprodukt der Reaktion von  $Cp^*V(CO)_4$  (1) mit  $P_4$  darstellt und auch aus den carbonylhaltigen Zwischenverbindungen 2–5 entsteht.

Sowohl durch Thermolyse als auch durch Photolyse können 2–5 in 6 übergeführt werden.

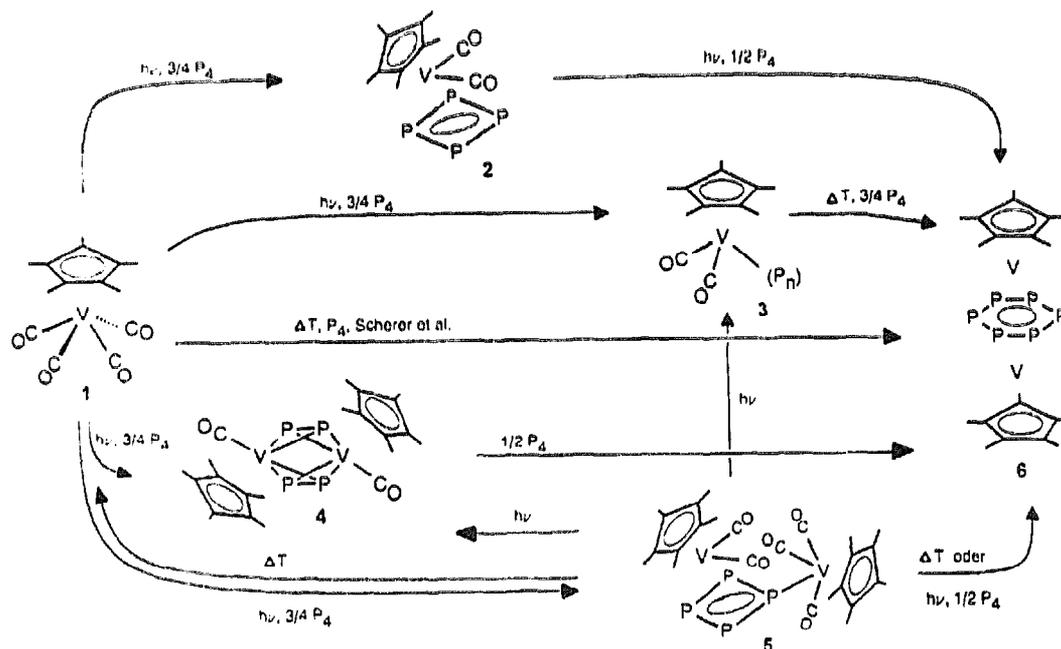
Die Umsetzung von 2 mit dem THF-stabilisierten Komplexfragment  $[Cr(CO)_5]$  ergibt ein Gemisch aus  $Cp^*V(CO)_2(\mu-\eta^4, \eta^1-P_4)[Cr(CO)_5]$  (7) and  $Cp^*V(CO)_2(\mu_3-\eta^4, \eta^1-P_4)[Cr(CO)_5]_2$  (8), das durch Addition eines oder zweier  $[Cr(CO)_5]$ -Fragmente an den  $P_4$ -Ringliganden entsteht (Schema 4).

Es wird angenommen, daß aus sterischen Gründen in 8 die 1,3-Koordination von  $[Cr(CO)_5]$  bevorzugt ist. Die Ergebnisse der massenspektrometrischen und spektroskopischen Untersuchungen (Experimenteller Teil) zeigen, daß ein Gemisch aus Mono- und Bisaddukt, 7 und 8, vorliegt, welches aufgrund der geringen Mengen nicht mehr säulenchromatographisch getrennt werden konnte. Der Versuch, ein  $[Cr(CO)_5]$ -Fragment an den  $cyclo-P_4$ -Ring von 5 anzulagern, blieb ohne Erfolg.

### 2.5. Darstellung carbonylfreier Vanadium-Phosphor-Komplexe

Zur Vervollständigung der am System  $Cp^*V(CO)_4-P_4$  erhaltenen Ergebnisse wurden weitere Halbsandwich- $V(CO)_4$ -Komplexe mit unterschiedlich substituierten Fünfring-Liganden ( $Cp$ ,  $Cp'$ ,  $Cp''$ ) in die Umsetzungen mit  $P_4$  einbezogen, um den Einfluß von Substituenten am Cyclopentadienylring zu klären.

Bei der Bestrahlung von  $Cp^{(i)}V(CO)_4$  ( $Cp^{(i)} = Cp$  (9a),  $Cp'$  (9b),  $Cp''$  (9c)) in Gegenwart von  $P_4$  wurden in geringen Ausbeuten dunkelbraune, carbonylhaltige



Schema 3. Der Tripeldecker-Komplex (6) als thermodynamisch stabiles Endprodukt im Reaktionssystem  $Cp^*V(CO)_4-P_4$ .



**11a–11d** erfolgte durch spektroskopische Methoden sowie durch Vergleich mit dem strukturell charakterisierten Komplex **6** [1] (Tabelle 4).

## 2.6. Charakterisierung der carbonylfreien Komplexe **11** und **12**

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **11a–11c** bzw. **12a–12c** enthalten nur die Signale für einen Ringliganden, was als Hinweis auf fluktuierende Strukturen gewertet werden kann. Auch im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum wird nur ein einziges, relativ scharfes Signal beobachtet. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Tripeldecker-Komplexe **11a–11c** zeigten bei 298 K ein breites Signal, in dem die Kopplungen zum Vanadium nicht aufgelöst sind. Es wird versuchsweise angenommen, daß der  $\text{P}_6$ -Ring im Molekül rotiert; auch bei tiefen Temperaturen (213 K)

konnten keine Hinweise auf eine Signalverbreiterung erhalten werden. **11d** ließ sich wegen Zersetzlichkeit nur anhand der  $^{51}\text{V}$ -NMR- und EI-Massen-Spektren nachweisen. Bei  $^{31}\text{P}$ -Tiefemperatur-NMR-Messungen (213 K) an den Pseudocuban-Clustern **12a–12c** wurde ein  $\text{AB}_2$ -Spinsystem mit zwei Signalgruppen der Intensität 1:2 beobachtet. Bei 298 K wurden dagegen keine  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren erhalten.

## 2.7. Molekülstruktur von $\text{Cp}_4\text{V}_4(\text{P}_3)_2$ (**12a**)

Der Komplex  $\text{Cp}_4\text{V}_4(\text{P}_3)_2$  (**12a**) (monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ) enthält in der Elementarzelle 4 Formeleinheiten. Abb. 3 zeigt die Kristallstruktur von **12a**, in Tabelle 5 sind die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel zusammengestellt; Tabelle 6 enthält die Atomparameter.

Die Verbindung **12a** läßt sich als Pseudocuban-Komplex beschreiben, in dem alternierende Vanadium- und Phosphorzentren die Ecken eines stark verzerrten Würfels besetzen. Senkrecht zu den beiden Flächen-diagonalen  $\text{V}(1)\text{--V}(2a)$  und  $\text{V}(1a)\text{--V}(2)$  sind jeweils zwei  $\text{P}_3$ -Einheiten angeordnet. Die Pseudocuban-Struktur kann also formal auch durch Kombination zweier  $[\text{Cp}_2\text{V}_2\text{P}_3]$ -Fragmente zusammengesetzt werden. Dieses Strukturelement wurde bereits bei den zweikernigen  $\text{Cp}^*\text{V}$ -Trichalkogeniden  $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{E}_3$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) im Zusammenhang mit den spektroskopischen Daten diskutiert [25].

Die Vanadiumabstände auf der Deckfläche des Cubanclusters **12a** sind mit durchschnittlich 318.1(1) pm sehr groß, so daß eine  $\text{V}\text{--V}$ -Bindung ausgeschlossen werden kann. Bindende Wechselwirkungen müssen dagegen bei den restlichen  $\text{V}\text{--V}$ -Abständen (durchschn. 286.8(1) pm) angenommen werden. In den zweikernigen Vanadiumchalkogenid-Komplexen  $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_3\text{O}$  ( $\text{V}\text{--V}$  250.2(2) pm) [26],  $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_2\text{S}_2$  ( $\text{V}\text{--V}$  264.1(2) pm) [26] und  $\text{Cp}_2^*\text{V}_2\text{Se}_5$  ( $\text{V}\text{--V}$  277.9(4) pm) [27] werden die  $\text{V}\text{--V}$ -Abstände als bindend betrachtet. Die mittleren  $\text{V}\text{--V}$ -Bindungslängen in den vier- bzw. fünfkernigen Clustern  $\text{Cp}'_4\text{V}_4(\mu_3\text{-S})_4$  [28] und  $\text{Cp}'_4\text{V}_4(\mu_3\text{-S})_6$  [29] betragen 287.3(3) pm und 311.3(2) pm, wobei auch hier die  $\text{V}\text{--V}$ -Wechselwirkung als Einfachbindung beschrieben wurde. Die  $\text{P}\text{--P}$ -Bindungsabstände der  $\text{P}_3$ -Einheit sind mit 217.8(1) pm in **12a** gegenüber dem Abstand im  $\text{P}_4$ -Tetraeder (221 pm [30]) verkürzt. Die beiden äußeren Phosphoratome sind 354.2(1) pm voneinander entfernt und stehen offensichtlich nicht mehr direkt miteinander in Wechselwirkung; der Winkel am mittleren Phosphoratom beträgt 108.8(1)°.

Die Struktur des *tert*-Butyl-substituierten Cubanclusters  $\text{Cp}'_4\text{V}_4(\text{P}_3)_2$  (**12c**) ist der der Stammverbindung **12a** analog. Detaillierte Aussagen über Atomabstände und Bindungswinkel waren aufgrund von Fehlordnungsproblemen bei der Röntgenstrukturanalyse nicht möglich.

Tabelle 3

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) in  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{V}[\mu\text{-}\eta^4, \eta^1\text{-P}_3]\text{V}(\text{CO})_3\text{Cp}^*$  (**5**)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
V(1)	8613(1)	3222(1)	8280(1)	33(1)
V(2)	6287(1)	7125(1)	7024(1)	34(1)
P(1)	7473(1)	5146(1)	7172(1)	38(1)
P(2)	6547(1)	3482(1)	7135(1)	56(1)
P(3)	8910(1)	2978(1)	6698(1)	64(1)
P(4)	9869(1)	4583(1)	6797(1)	57(1)
O(1)	5488(1)	3710(2)	9381(2)	88(1)
O(2)	9691(3)	5264(2)	8959(2)	87(1)
O(3)	3615(3)	5675(2)	8233(2)	85(1)
O(4)	5615(3)	8410(2)	8533(1)	80(1)
O(5)	9565(3)	7506(2)	7505(1)	72(1)
C(1)	10563(3)	2297(2)	9208(2)	44(1)
C(2)	9061(3)	2097(2)	9697(2)	42(1)
C(3)	8268(3)	1370(2)	9286(2)	42(1)
C(4)	9258(3)	1158(2)	8547(2)	45(1)
C(5)	10684(3)	1747(2)	8489(2)	45(1)
C(1')	11894(4)	2846(3)	9481(2)	69(1)
C(2')	8510(4)	2367(3)	10584(2)	63(1)
C(3')	6737(4)	780(3)	9651(2)	67(1)
C(4')	8954(4)	293(2)	8017(2)	74(1)
C(5')	12128(4)	1669(3)	7854(2)	76(1)
C(6)	6614(4)	3539(3)	8941(2)	55(1)
C(7)	9315(4)	4527(2)	8676(2)	53(1)
C(8)	7135(3)	8163(3)	5586(2)	48(1)
C(9)	6115(3)	8938(2)	6002(2)	45(1)
C(10)	4600(3)	8456(2)	6194(2)	45(1)
C(11)	4699(3)	7405(2)	5877(2)	48(1)
C(12)	6247(4)	7239(2)	5500(2)	48(1)
C(8')	8834(4)	8357(3)	5222(2)	81(1)
C(9')	6498(5)	10118(2)	6133(2)	80(2)
C(10')	3118(4)	9036(3)	6563(2)	81(1)
C(11')	3333(4)	6680(3)	5852(2)	82(2)
C(12')	6792(5)	6322(3)	4976(2)	78(1)
C(13)	5859(3)	7896(2)	7981(2)	49(1)
C(14)	4656(3)	6169(2)	7811(2)	51(1)
C(15)	8343(3)	7304(2)	7353(2)	47(1)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$ -Werte berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tabelle 4  
Spektroskopische Daten von 11a–11d und 12a–12c

Komplex	Molekülion <sup>a</sup> m/e	NMR-Spektren						
		$\delta^{51}\text{V}^b$ ( $\Delta\nu_{1/2}$ )	$\delta^{31}\text{P}$ ( $\Delta\nu_{1/2}$ )	$\delta^1\text{H}^d$		$\delta^{13}\text{C}^d$		
				C–H	CH <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	C–H	CH <sub>3</sub>
Cp <sub>2</sub> V <sub>2</sub> (P <sub>6</sub> ) (11a)	418	–77 (200)	158 <sup>b</sup> (520)	4.40			95.1	
Cp <sub>2</sub> V <sub>2</sub> (P <sub>6</sub> ) (11b)	446	–43 (220)	161 <sup>b</sup> (500)	4.31 (2)	1.55 (3)		– <sup>c</sup>	
Cp <sub>2</sub> V <sub>2</sub> (P <sub>6</sub> ) (11c)	530	–21 (187)	162 <sup>b</sup> (480)	4.42 (2)	1.09 (9)	31.3 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	94.6	29.7
Ind <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (P <sub>6</sub> ) (11d)	518	+65 (211)	– <sup>c</sup>	4.17 (2)			93.6	
Cp <sub>4</sub> V <sub>4</sub> (P <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (12a)	650	+820 (330)	498.2 (1) <sup>c</sup> 473.8 (2)	4.71			95.0	
Cp <sub>4</sub> V <sub>4</sub> (P <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (12b)	706 <sup>*</sup>	+843 (400)	488.5 (1) <sup>c</sup> 471.5 (2)	4.86 (2)	1.51 (3)	124.9	96.6	16.8
Cp <sub>4</sub> V <sub>4</sub> (P <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (12c)	874 <sup>*</sup>	+918 (820)	498.7 (1) <sup>c</sup> 487.1 (2)	5.46 (2)	0.97 (9)	129.3 C <sub>1</sub> 32.9 C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	95.1	31.2

<sup>a</sup> Von allen Komplexen wurden EI-Massenspektren, von den mit \* bezeichneten zusätzlich FD-Massenspektren aufgenommen. <sup>b</sup> C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung, 298 K. <sup>c</sup> CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung, 213 K, AB<sub>2</sub>-Spinsystem. <sup>d</sup> CDCl<sub>3</sub>-Lösung, 298 K. <sup>e</sup> Nicht gemessen.

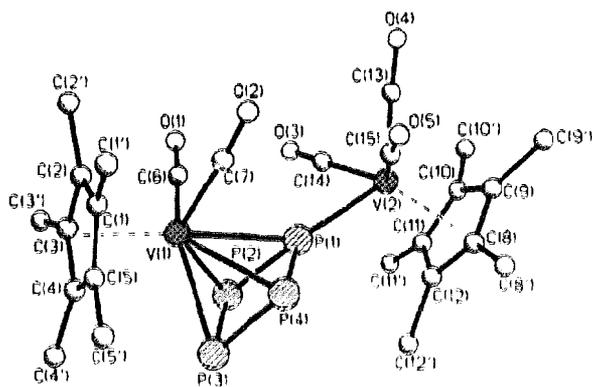


Abb. 2. Molekülstruktur von Cp\*(CO)<sub>2</sub>V[μ-η<sup>4</sup>, η<sup>1</sup>-P<sub>3</sub>]V(CO)<sub>3</sub>Cp\* (5).

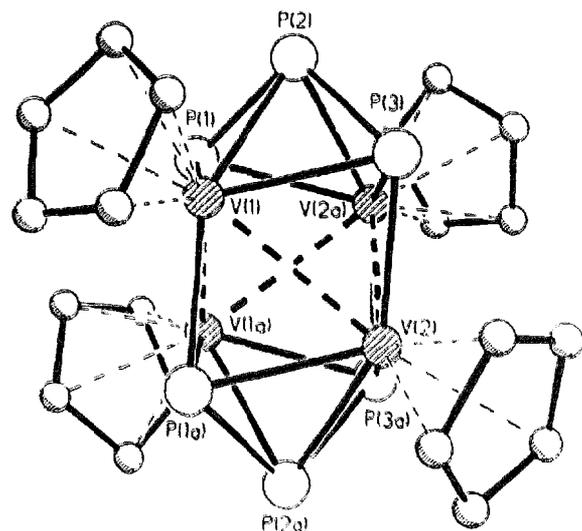


Abb. 3. Molekülstruktur von Cp<sub>4</sub>V<sub>4</sub>(P<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (12a).

Tabelle 5  
Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) in Cp<sub>4</sub>V<sub>4</sub>(P<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (12a)

V(1)–P(1)	245.5(1)	P(1)–P(2)–P(3)	108.8(1)
V(1)–P(2)	243.2(1)	P(1)–V(1)–P(3)	92.7(1)
V(1)–P(3)	244.2(1)	P(2)–V(1)–P(1a)	143.8(1)
V(1)–P(1a)	235.2(1)		
V(1)–V(2a)	318.1(1)		
V(1)–P(3a)	410.7(1)		
V(1)–V(2)	285.9(1)		
V(1)–V(1a)	287.6(1)		
P(1)–P(2)	217.8(1)		
P(2)–P(3)	217.9(1)		
P(1)–P(3)	354.2(1)		

Tabelle 6  
Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) in Cp<sub>4</sub>V<sub>4</sub>(P<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (12a)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
V(1)	3977(1)	1312(1)	2101(1)	24(1)
V(2)	4658(1)	2723(1)	3697(1)	48(1)
P(1)	5201(1)	1227(1)	740(1)	31(1)
P(2)	3957(1)	2009(1)	33(1)	41(1)
P(3)	3681(1)	2802(1)	1616(1)	49(1)
C(1)	3993(1)	4019(3)	3903(7)	108(3)
C(2)	3367(3)	3417(4)	4185(7)	105(3)
C(3)	3818(4)	2999(4)	5299(7)	102(3)
C(4)	4742(3)	3347(4)	5676(7)	99(2)
C(5)	4848(3)	3957(3)	4827(8)	105(3)
C(6)	3414(2)	58(2)	2736(3)	29(1)
C(7)	3379(2)	29(2)	1387(3)	28(1)
C(8)	2725(2)	649(2)	802(3)	30(1)
C(9)	2366(2)	1063(2)	1797(3)	31(1)
C(10)	2781(2)	704(2)	2993(3)	31(1)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope U-Werte berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

## 2.8. Spektroskopische Charakterisierung

Tabelle 4 enthält die spektroskopischen Daten der Cp<sup>0</sup>V-Phosphor-Komplexe. Die Kombination von <sup>51</sup>V- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie führt (außer beim paramagnetischen **3**) zu eindeutiger Charakterisierung der Verbindungen.

Die chemischen Verschiebungen,  $\delta^{51}\text{V}$ , der Vanadium-Phosphor-Komplexe sind in Abb. 4 vergleichend zusammengestellt. Folgende Tendenzen sind bemerkenswert:

- die <sup>51</sup>V-Signale liegen im mittleren Bereich (+900 bis -1700 ppm) der bekannten Verschiebungsskala (+2400 bis -2100 ppm) [31];
- die <sup>51</sup>V-Kerne der Cp<sup>\*</sup>V-Carbonylkomplexe mit einem Phosphor-Liganden sind, im Vergleich zu denen der carbonylfreien Verbindungen, stärker abgeschirmt;
- bei Cp<sup>\*</sup>(CO)V( $\mu$ - $\eta^2$ , $\eta^2$ -P<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V(CO)Cp<sup>\*</sup> (**4**) wird mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta^{51}\text{V} = +625$  ppm ein neuer 'Tiefeldrekord' für carbonylhaltige Vanadium-Komplexe in Lösung erreicht;
- die Erniedrigung der Symmetrie des Moleküls sowie zunehmender Raumanspruch führen zur Vergrößerung der Halbwertsbreite, wie am Beispiel von **2** und dem zugehörigen [Cp<sup>\*</sup>V(CO)<sub>3</sub>]-Addukt **5** deutlich wird.

Kopplungen <sup>1</sup>J(<sup>51</sup>V<sup>31</sup>P) wurden nicht beobachtet, was auf nicht-starre Strukturen in Lösung hinweisen könnte. Die <sup>31</sup>P-NMR-Signale sind durch die Spin-Spin-Kopplung des <sup>31</sup>P-Kerns mit dem Quadrupolkern <sup>51</sup>V ( $I = 7/2$ ) verbreitert. Beim Übergang von den zweikernigen Tripeldecker-Komplexen **11a**–**11c** zu den vierkernigen Pseudocuban-Clustern **12a**–**12c** werden die

<sup>31</sup>P-Signale stärker entschirmt. Auch die Pseudocuban-Cluster sind offenbar nicht starr; erst bei 213 K waren die Molekülbewegungen so langsam geworden, daß das Spektrum eines AB<sub>2</sub>-Spinsystems beobachtet werden konnte.

Die IR-Spektren der carbonylhaltigen Cp<sup>\*</sup>V-Komplexe **2**–**5** (in Hexan-Lösung) enthalten die für Di- und Tricarbonylfragmente charakteristischen  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsmuster im Bereich von 1850–2000 cm<sup>-1</sup>.

EI-Massenspektren sind mit Vorsicht zu interpretieren, da besonders bei carbonylhaltigen Verbindungen aufgrund der thermischen Labilität leicht mehrkernige Rekombinationsprodukte im Spektrometer entstehen; bei den carbonylfreien Verbindungen wird das Molekülion mit einer relativen Intensität von 35–100% beobachtet.

## 3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel Pentan, Hexan, Tetrahydrofuran und Toluol wurden über Na-K-Legierung, Dichlormethan über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, getrocknet. Xylol (Isomergemisch) wurde unter Ar-Atmosphäre ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Halbsandwich-Komplexe CpV(CO)<sub>3</sub> [32], Cp<sup>\*</sup>V(CO)<sub>3</sub> [33], Cp<sup>\*</sup>V(CO)<sub>4</sub> [34] und ( $\eta^5$ -indenyl)V(CO)<sub>3</sub> [33] wurden nach Literaturvorschrift erhalten; Cp<sup>\*</sup>V(CO)<sub>4</sub> wurde analog [34] aus V(CO)<sub>6</sub> und Cp<sup>\*</sup>H in 55% Ausbeute dargestellt. Für die Umsetzungen mit weißem Phosphor wurde eine 0.5 M Lösung von P<sub>4</sub> (Alfa) in THF verwendet. Der Phosphor war zuvor durch dreimaliges Waschen mit Methanol und

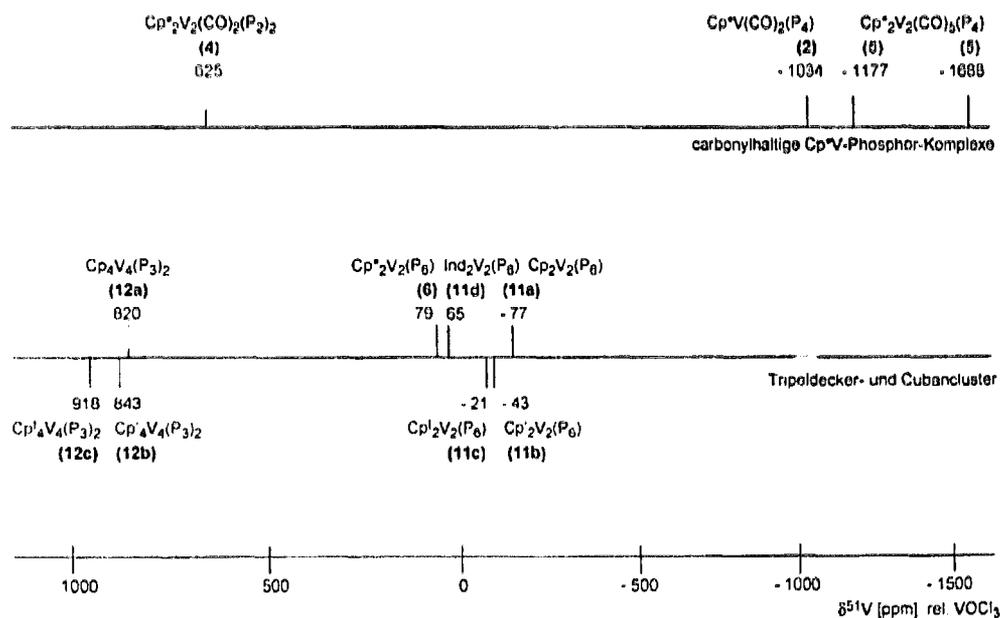


Abb. 4. <sup>51</sup>V-NMR-chemische Verschiebungen der Vanadium-Komplexe mit Phosphorliganden.

abschließendes Trocknen am Wasserstrahlvakuum vorbehandelt worden.

Für die Photolysen (0°C, Kühlung mit Eiswasser) wurde ein wassergekühlter Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler TQ 718 (Heraeus, Original Hanau, Leistungsaufnahme 700 W) verwendet. Die Säulenchromatographie wurde unter Schutzgas in wassergekühlten (15°C) Schlenkchromatographiersäulen (20 × 1.5 cm) durchgeführt; Kieselgel 60 (Merck) wurde als Aufschlammung in Pentan vorgelegt. Das verwendete Kieselgel war zuvor bei Raumtemperatur in mehreren Zyklen entgast und mit Argon gesättigt worden.

### 3.1. Photo-induzierte Umsetzung von $Cp^*V(CO)_4$ (1) mit $P_4$

In einem Schlenkrohr wurde die Lösung von 200 mg (0.67 mmol) 1 und 4.02 ml (2.01 mmol) der Phosphor-Standardlösung in 70 ml THF bei 0°C bestrahlt. Unter CO-Entwicklung färbte sich die anfangs orange Reaktionslösung dunkelbraun. Anschließend wurde das Solvens THF abgezogen und der Rückstand mit  $CH_2Cl_2$ -Hexan 1:1 extrahiert. Die Säulenchromatographie an Kieselgel ergab:

Zone	Elution mit	Farbe	Produkt
I	Hexan	gelb	$Cp^*V(CO)_4, P_4$
II	Hexan-Toluol (8:1)	orange	21 mg 2 (9%)
III	Hexan-Toluol (5:1)	schwarz	70 mg 3 (ca. 30%)
IV	Hexan-Toluol (4:1)	grün	44 mg 4 (24%)
V	Hexan-Toluol (2:1)	rotbraun	75 mg 5 (35%)

### 3.2. Reaktionen der Komplexe 2–5

#### 3.2.1. Umsetzung von $Cp^*V(CO)_2(\eta^4-P_4)$ (2) mit $Cr(CO)_5(thf)$

Das labile Pentacarbonyl wurde durch Bestrahlen einer Lösung von 38 mg (0.17 mmol)  $Cr(CO)_5$  in 30 ml THF bei 0°C dargestellt. Die  $Cr(CO)_5(thf)$ -Lösung wurde zu 21 mg (0.06 mmol) 2 gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde dann weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Hexan- $CH_2Cl_2$  (1:1) aufgenommen und die Lösung an Kieselgel chromatographiert. Zunächst wurde mit Pentan- $CH_2Cl_2$  (1:1) restliches  $Cr(CO)_5$  ausgewaschen, anschließend wurde mit  $CH_2Cl_2$  eine orange-rote Zone eluiert, die 32 mg eines Gemisches aus 7 und 8 enthält.

Charakterisierung:  $\delta^{51}V = -1691$  ppm (7),  $-1719$  ppm (8);  $\delta^{11}P = 159, 95, 40$  ppm (komplexes Spinsystem); FD-MS: Molekülionen bei  $m/e$  558 (7) und  $m/e$  750 (8).

#### 3.2.2. Photo-induzierte Umsetzung von $Cp^*V(CO)_2(\eta^4-P_4)$ (2) mit $P_4$

Eine Lösung von 34 mg (0.09 mmol) 2 und 0.4 ml (0.18 mmol) der Phosphor-Standardlösung in 25 ml

Tabelle 7

Kristallographische Daten für  $Cp^*(CO)_2V[\mu-\eta^4, \eta^1-P_4]V(CO)_3Cp^*$  (5) und  $Cp_4V_4(P_3)_2$  (12a)

	5	12a
Summenformel	$C_{25}H_{30}O_5P_4V_2$	$C_{20}H_{20}P_6V_4$
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2/c$
Zellparameter		
<i>a</i> (pm)	854.3(2)	1424.2(2)
<i>b</i> (pm)	1153.2(2)	1589.9(2)
<i>c</i> (pm)	1539.5(2)	1049.4(2)
$\alpha$ (deg)	73.96(3)	
$\beta$ (deg)	83.46(3)	100.78(2)
$\gamma$ (deg)	84.73(3)	
Z	2	4
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) (cm <sup>-1</sup> )	9.01	7.10
T (K)	296	173
Größe (mm <sup>3</sup> )	0.25 × 0.25 × 0.40	0.25 × 0.20 × 0.20
Farbe	dunkelrot	dunkelgrün
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4
Monochromator	Graphit	Graphit
Strahlung	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$
Meßbereich	$5 \leq 2\theta \leq 50$	$3 \leq 2\theta \leq 55$
Gemessene Reflexe	6135	3308
Unabhängige Reflexe	5022	2676
Beobachtete Reflexe	5022	2676
Parameter	326	137
R (verfeinert nach F)	0.0391	0.0470
wR (verfeinert nach F)	0.0241	0.0302
max./min. Restelexendichte (Å <sup>-3</sup> )	0.35 / -0.23	1.35 / -0.62

THF wurde bei 0°C bestrahlt, bis die CO-Banden des Edukts im IR-Spektrum nicht mehr beobachtet wurden (60 min). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Elution mit Hexan) wurden 6 mg (0.01 mmol) grünes 6 (23.8%) isoliert.

#### 3.2.3. Thermische Umsetzung von $Cp^*V(CO)_2(P_n)$ (3) mit $P_4$

Eine Toluol-Lösung (35 ml) von 66 mg 3 wurde mit 1.1 ml (0.55 mmol) der  $P_4$ -Standardlösung unter Rückfluß (111°C) 90 min gerührt. Das Solvens wurde abgezogen und die konzentrierte Hexan- $CH_2Cl_2$ -Mischung über Kieselgel chromatographiert. Bei der Elution mit Hexan wurden 25 mg (ca. 45.7%) des grünen Tripeldecker-Komplexes 6 erhalten.

#### 3.2.4. Photo-induzierte Umsetzung von $Cp^*(CO)(\mu-\eta^2, \eta^2-P_3)_2V(CO)Cp^*$ (4) mit $P_4$

Die Lösung von 29 mg (0.05 mmol) 4 und 0.5 ml (0.21 mmol) der  $P_4$ -Lösung in 30 ml THF wurde bei 0°C solange bestrahlt, bis die CO-Banden des Eduktes im IR-Spektrum der Reaktionslösung verschwunden waren. Die braune Reaktionsmischung wurde zur Trockne gebracht; im <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum wurde die Bildung von 6 als einzigem, diamagnetischen Produkt nachgewiesen.

### 3.2.5. Photochemische Umsetzung von $Cp^*(CO)_2V[\mu-\eta^2, \eta^1-P_4]V(CO)_3Cp^*$ (**5**) mit $P_4$

#### — ohne Phosphor

Eine Lösung von 95 mg (0.15 mmol) **5** in 80 ml THF wurde 60 min lang bei 0°C bestrahlt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch zur Trockne gebracht und durch Säulenchromatographie eines  $CH_2Cl_2$ -Hexan (1:1)-Extraktes an Kieselgel aufgetrennt.

Zone	Elution mit	Farbe	Produkt
I	Hexan	gelb	4 mg <b>1</b> (4.5%)
II	Hexan-Toluol (4:1)	schwarz	15 mg <b>3</b> (ca. 15%)
III	Hexan-Toluol (3:1)	grün	12 mg <b>4</b> (14.6%)

#### — mit Phosphor

Ein Gemisch aus 183 mg (0.29 mmol) **5** und 2.3 ml (1.15 mmol) der Phosphor-Standardlösung wurde in 170 ml THF 90 min bei 0°C bestrahlt. Unter CO-Entwicklung trat eine Farbänderung von dunkelbraun nach grün-braun ein. Ein  $CH_2Cl_2$ -Hexan (1:1)-Auszug des beim Abziehen des Lösungsmittels erhaltenen Rückstands wurde an Kieselgel chromatographiert.

Zone	Elution mit	Farbe	Produkt
I	Hexan	grün	12 mg <b>6</b> (7.5%)
II	Hexan-Toluol (2:1)	schwarz	31 mg <b>3</b> (ca. 16%)
III	Hexan-Toluol (1:1)	grün	30 mg <b>4</b> (18.9%)
IV	Toluol	dunkelbraun	11 mg <b>5</b>

### 3.3. Thermische Umsetzungen von $Cp^0V(CO)_4$ (**9a–9c**) mit $P_4$

In 20 ml Xylol wurden 0.5 mmol des jeweiligen Halbsandwich-Vanadiumtetracarbonyls mit dem dreifachen molaren Überschuß der  $P_4$ -Lösung unter Rückfluß erhitzt. Unter CO-Entwicklung färbte sich die anfangs orange Reaktionslösung dunkelgrün. Die Umsetzung wurde solange fortgeführt, bis die CO-Banden der Edukte im IR-Spektrum nicht mehr beobachtet werden konnten. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit  $CH_2Cl_2$ -Hexan (1:1) extrahiert und über Kieselgel chromatographiert. Die erforderlichen Reaktionszeiten betragen 8 h bei **9a–P<sub>4</sub>**, 12 h bei **9b–P<sub>4</sub>** bzw. 6.5 h bei **9c–P<sub>4</sub>**.

Zone	Elution mit	Farbe	Produkt
<b>9a–P<sub>4</sub></b>	I Pentan- $CH_2Cl_2$ (10:1)	hellgrün	<b>11a</b> (23.8%)
	II $CH_2Cl_2$	dunkelbraun	<b>12a</b> (51.6%)
<b>9b–P<sub>4</sub></b>	I Pentan- $CH_2Cl_2$ (8:1)	hellgrün	<b>11b</b> (28.3%)
	II $CH_2Cl_2$ -Et <sub>2</sub> O (10:1)	dunkelgrün	<b>12b</b> (21.3%)
<b>9c–P<sub>4</sub></b>	I Hexan	hellgrün	<b>11c</b> (19.7%)
	II $CH_2Cl_2$	dunkelgrün	<b>12c</b> (45.7%)

#### 3.3.1. Decarbonylierung von $(\eta^5\text{-indenyl})V(CO)_4$ (**10**) in Gegenwart von $P_4$

Eine Mischung aus 57 mg (0.21 mmol) **10** und 1.23 ml (0.62 mmol) der  $P_4$ -Standardlösung wurde in 15 ml Xylol 1 h unter Rückfluß gerührt. Das Reaktions-

gemisch wurde zur Trockne gebracht und in der üblichen Weise durch Säulenchromatographie aufgearbeitet. Nachdem mit Hexan restliches **10** (< 5 mg) eluiert worden war, konnte mit  $CH_2Cl_2$ -Hexan (12:1) der Tripeldecker **11d** (12 mg, 22.6%) als dunkelgrüne Zone erhalten werden.

### 3.4. Spektroskopische Messungen und Kristallstrukturanalysen

Folgende Geräte standen zur Verfügung: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker AC 300 und Bruker AX 250; <sup>31</sup>P-NMR-Spektren: JEOL FX 90Q und Bruker AX 250; <sup>51</sup>V-NMR-Spektren: Jeol FX 90Q (VOCl<sub>3</sub> als externer Standard,  $\delta^{51}V = 0$ ). Die Spektren wurden, falls nicht anders vermerkt, einheitlich in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung bei Raumtemperatur aufgenommen (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>51</sup>V). IR-Spektren: Perkin-Elmer 983G (KBr-Preßlinge). EI-Massenspektren: Finnigan MAT 8500 (Direkteinlaß, Ionisierungsenergie 70 eV); FD-Massenspektren: MAT 311A.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Siemens-P4-Röntgenvierkreisdiffraktometer durchgeführt. Zur Strukturlösung diente das Programm SHELXTL-PLUS [35] auf einer Vax Station 3100. Tabelle 7 enthält die kristallographischen Daten und Meßbedingungen, in den Tabellen 3 und 6 sind die Lageparameter der Atome angegeben. Auffallend bei **12a** sind die in einer Richtung hohen Temperaturfaktoren bei allen Atomen einer Molekülhälfte. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter den Nummern CSD-404 862 (**5**) und CSD-404 861 (**12a**) hinterlegt.

### Dank

Wir sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die kontinuierliche Förderung unserer Untersuchungen sehr dankbar. Herrn Dr. K.K. Mayer, Universität Regensburg, danken wir für die Aufnahme der FD-Massenspektren.

### Literatur

- [1] O.J. Scherer, J. Schwalb, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Käim und R. Gross, *Chem. Ber.*, **121** (1988) 443.
- [2] O.J. Scherer, J. Vondung und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28** (1989) 1355.
- [3] O.J. Scherer, R. Winter und G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619** (1993) 827.
- [4] O.J. Scherer, *Comments. Inorg. Chem.*, **6** (1987) 1; *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **35** (1987) 1140.
- [5] O.J. Scherer, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29** (1990) 1104.
- [6] M. Scheer und E. Herrmann, *Z. Chem.*, **30** (1990) 41.

- [7] (a) M. Scheer, E. Herrmann, J. Sieler und M. Oehme, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1023; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 969. (b) M.E. Barr, S.K. Smith, B. Spencer und L.F. Dahl, *Organometallics*, 10 (1991) 3983.
- [8] M. Di Vaira, P. Stoppioni und M. Peruzzini, *Polyhedron*, 6 (1987) 351.
- [9] L.Y. Goh, R.C.S. Wong, T.W. Hambley und C.K. Chu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1989) 1951.
- [10] O.J. Scherer, H. Sitzmann und G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) C9.
- [11] M.C. Fermin, J. Ho und D.W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 6033.
- [12] O.J. Scherer, J. Braun und G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 471.
- [13] (a) M. Baudler, S. Akpapoglou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz und H. Münster, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 280. (b) O.J. Scherer und T. Brück, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 59.
- [14] B. Rink, O.J. Scherer und G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.*, 128 (1995) 71.
- [15] M. Di Vaira, S. Midollini und L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1757.
- [16] O.J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim und R. Gross, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 363.
- [17] O.J. Scherer, H. Sitzmann und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 351.
- [18] (a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711. (b) F.G.A. Stone, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 89.
- [19] M. Herberhold, G. Frohmader und W. Milius, *Phosphorus, Sulfur Silicon*, 93 (1994) 205.
- [20] J. Vondung, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1990.
- [21] O.J. Scherer, H. Sitzmann und G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) 77.
- [22] A.J. Di Maio und A.L. Rheingold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1987) 404.
- [23] O.J. Scherer, J. Vondung und G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.*, 376 (1989) C35.
- [24] R.J. Mawby und A.J. Hart-Davis, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2403.
- [25] M. Schrepfermann, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1991.
- [26] M. Herberhold, M. Kuhnlein, M. Schrepfermann, M.L. Ziegler und B. Nuber, *J. Organomet. Chem.*, 398 (1990) 259.
- [27] A.L. Rheingold, C.M. Bolinger und T.B. Rauchfuss, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 42 (1986) 1878.
- [28] J. Darkwa, J.R. Lockemeyer, P.D.W. Boyd, T.B. Rauchfuss und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 141.
- [29] I.L. Eremenko, A.S. Katugin, A.A. Pasynskii, Yu.T. Struchkov und V.E. Shklover, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 79.
- [30] R.B. King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 6, *Phosphorus: Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester, 1994, S. 3144.
- [31] B. Wrackmeyer, *Chem. Unserer Zeit*, 6 (1994) 309.
- [32] G. Fachinetti, S. Del Nero und C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 1046.
- [33] M. Hoch, A. Duch und D. Rehder, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 2907.
- [34] M. Herberhold, W. Krennitz, M. Kuhnlein, M.L. Ziegler und K. Brunn, *Z. Naturforsch. Teil B*, 42 (1987) 1520.
- [35] G.M. Sheldrick, *SHARPT. PLUS 4.2*, Crystallographic System, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, 1992.