

## Preliminary communication

### $\eta$ -ALLYLPENTACARBONYLVANADIUM

M. SCHNEIDER und E. WEISS \*

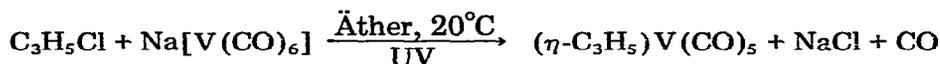
*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Papendamm 6,  
 D2 Hamburg 13 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 22. April 1974)

#### Summary

The preparation of  $\eta$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>V(CO)<sub>5</sub> from allyl chloride and sodium hexacarbonylvanadate(-I) is reported. Composition, IR and NMR spectra are in accordance with a  $\pi$ -bonded C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-moiety; the preparation has been extended to give complexes with substituted allyl groups. Furthermore (1-3- $\eta$ -2-butenyl)-pentacarbonylvanadium can be obtained by the addition of butadiene to HV(CO)<sub>6</sub>.

Verbindungen mit  $\pi$ -gebundenen Allylgruppen sind von zahlreichen Metallen bekannt. In der isoelektronischen Reihe CO-haltiger Allylverbindungen ( $\eta$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Cr(CO)<sub>4</sub>X, ( $\eta$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>4</sub> [1], ( $\eta$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>X [2], ( $\eta$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Co(CO)<sub>3</sub> [3] war als Anfangsglied auch eine Vanadiumverbindung der Zusammensetzung ( $\eta$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)V(CO)<sub>5</sub> zu erwarten. Die Darstellung dieses  $\eta$ -Allylpentacarbonylvanadiums gelang nunmehr durch Umsetzung von Allylchlorid mit Natriumhexacarbonylvanadat(-I), entsprechend der Reaktionsgleichung:



( $\eta$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)V(CO)<sub>5</sub> kristallisiert aus Äther bei -78°C in roten luftempfindlichen Nadeln. Die diamagnetische und leicht flüchtige Substanz ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien sehr gut löslich und gelöst nur bei tieferen Temperaturen längere Zeit haltbar. Phosphine (PR<sub>3</sub>, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) substituieren in glatter Reaktion eine der CO-Gruppen.

Das IR-Spektrum von ( $\eta$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)V(CO)<sub>5</sub> in Nujol zeigt vier  $\nu$ (C—O)-Valenzschwingungen bei 2045, 1955, 1945 und 1920 cm<sup>-1</sup>.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (60 MHz) ist das typische Signalmuster einer  $\eta$ -Allyl-Gruppierung (AA'BB'X-System) zu beobachten [4] (Messung in Hexadeuterobenzol gegenüber HMDS als externem Standard). Die beiden Dubletts

\*Author to whom correspondence should be addressed.

repräsentieren die *syn*- und *anti*-Protonen an den C-Atomen 1 und 3, das 9-Linien Multiplett das Proton an C (2) (Fig. 1).

Im Massenspektrum treten neben dem Molekülpeak bei *m/e* 232 die zu erwartenden Fragmentationen auf (Tab. 1). Sie entstehen durch schrittweise Abspaltung von CO und schliesslich des Allyl-Liganden.

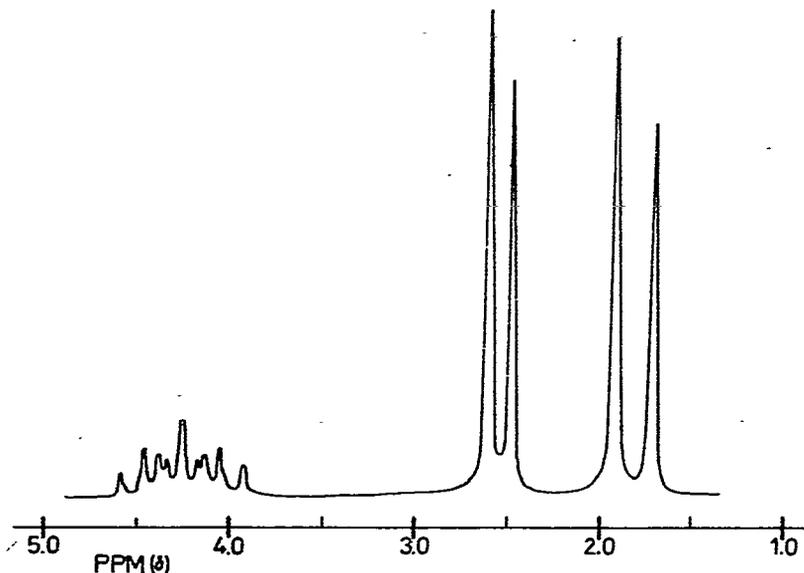


Fig. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (η-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)V(CO)<sub>5</sub>.

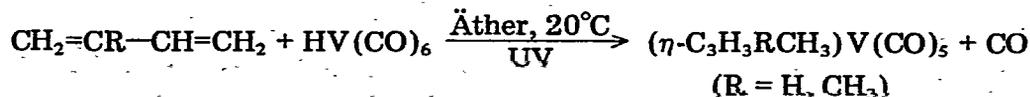
TABELLE 1

MASSENSPEKTRUM VON (η-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)V(CO)<sub>5</sub>

<i>m/e</i>	Intensität	Formel
232	3	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> V(CO) <sub>5</sub> <sup>+</sup>
204	2	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> V(CO) <sub>4</sub> <sup>+</sup>
176	8	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> V(CO) <sub>3</sub> <sup>+</sup>
148	4	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> V(CO) <sub>2</sub> <sup>+</sup>
120	11	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> V(CO) <sup>+</sup>
92	25	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> V <sup>+</sup>
51	8	V <sup>+</sup>
41	100	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>

Analog dem Allylchlorid reagieren auch verschiedene substituierte Allylhalogenide zu den entsprechenden Derivaten des (η-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)V(CO)<sub>5</sub>.

Methylsubstituierte η-Allyl-Verbindungen konnten auch durch Addition von Butadien oder Isopren an HV(CO)<sub>6</sub> erhalten werden:



Dieser Reaktionstyp ist am Beispiel von HCo(CO)<sub>4</sub> [5] und HMn(CO)<sub>5</sub> [4] bereits seit längerer Zeit bekannt.

Bisherige Versuche zur Synthese entsprechender  $\sigma$ -Allyl-Verbindungen waren erfolglos.

### Literatur

- 1 H.D. Kaesz, R.B. King und F.G.A. Stone, Z. Naturforsch. B, 15 (1960) 682.
- 2 H.D. Murdoch und E. Weiss, Helv. Chim. Acta, 45 (1962) 1927.
- 3 R.F. Heck und D.S. Breslow, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 750.
- 4 W.R. McClellan, H.H. Hoehn, H.N. Cripps, E.L. Muetterties und B.W. Howk, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 1601.
- 5 C.L. Aldridge, H.B. Jonassen und E. Pulkkinen, Chem. Ind., (1960) 374.