

*Journal of Organometallic Chemistry*, 121 (1976) 345–353  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## **$\eta$ -ALLYL-CARBONYL-VANADIUM-VERBINDUNGEN UND PENTACARBONYL- $\eta$ -TRIPHENYLCYCLOPROPENYL-VANADIUM**

M. SCHNEIDER 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 10. Mai 1976)

### **Summary**

The preparation, properties and spectroscopic investigations (IR, NMR, MS) of  $\eta$ -allylpentacarbonylvanadium compounds, their monophosphine substitution products and pentacarbonyl- $\eta$ -triphenylcyclopropenylvanadium are reported.

### **Zusammenfassung**

Es wird über Darstellung, Eigenschaften und spektroskopische Untersuchungen (IR, NMR, MS) von  $\eta$ -Allyl-pentacarbonyl-vanadium-Verbindungen, deren mono-Phosphinsubstitutionsprodukten und Pentacarbonyl- $\eta$ -triphenylcyclopropenyl-vanadium berichtet.

### **Einleitung**

Vor kurzer Zeit berichteten wir über die Darstellung von  $\eta$ -Allyl-pentacarbonylvanadium, der ersten  $\eta$ -Allylcarbonylvanadium-Verbindung [1]. An dieser Stelle sollen nun weitere Ergebnisse auf dem Gebiet der  $\eta$ -Allylkomplexe des Vanadiums sowie die Synthese der ersten Triphenylcyclopropenylvanadiumverbindung veröffentlicht werden.

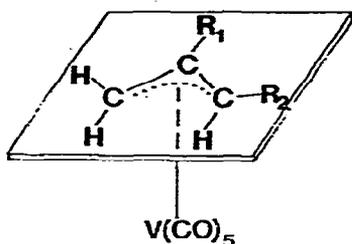
### **$\eta$ -Allyl-carbonyl-vanadium-Verbindungen**

Zwei Reaktionswege erwiesen sich bei der Darstellung dieser Verbindungen als erfolgreich:

1. Umsetzung von  $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$  mit Allylhalogeniden in Diethylether unter UV-Bestrahlung (20°C).
2. Umsetzung von  $\text{H}[\text{V}(\text{CO})_6]$  mit Dienen in Diethylether unter UV-Bestrahlung (-30°C).

Folgende Liganden wurden bei der Darstellung nach Reaktionsweg 1 eingesetzt:

Ligand	$\eta$ -Allylkomplex	
Allylchlorid	$\eta\text{-C}_3\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_5$	(I)
Methallylchlorid	$\eta\text{-2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_5$	(II)
Crotylchlorid	$\eta\text{-3-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_5$	(III)
2,3-Dichlorpropen-1	$\eta\text{-2-ClC}_3\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_5$	(IV)
1,3-Dichlorpropen-1	$\eta\text{-3-ClC}_3\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_5$	(V)



(I)  $R_1 = R_2 = \text{H}$ ; (II)  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{H}$ ; (III)  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$ ; (IV)  $R_1 = \text{Cl}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ; (V)  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{Cl}$ ; (VI)  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$

Für die Darstellung nach Reaktionsweg 2 wurden die folgenden Diene verwendet:

Ligand	$\eta$ -Allylkomplex	
Allen	$\eta\text{-C}_3\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_5$	(I)
Butadien	$\eta\text{-3-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_5$	(III)
Isopren	$\eta\text{-2,3-(CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3\text{V}(\text{CO})_5$	(VI)

Für diese Umsetzungen muss eine Reaktionstemperatur von ca.  $-30^\circ\text{C}$  eingehalten werden. Bei höheren Temperaturen laufen unerwünschte Reaktionen ab und es entstehen rote, offensichtlich polymere Produkte. Diese sind in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich und ergeben bei UV-Bestrahlung keine  $\eta$ -Allylverbindungen. Höher alkylierte Diene als Isopren wie z.B. Hexamethylbutadien reagierten selbst bei diesen tiefen Temperaturen spontan zu öligen Produkten.

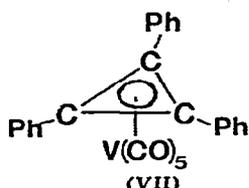
Die nach den Reaktionswegen 1 und 2 erhaltenen Komplexe erwiesen sich als ausserordentlich thermolabil und luftempfindlich. Nur  $\eta$ -Allyl-pentacarbonylvanadium konnte in kristalliner Form erhalten und bei Raumtemperatur kurze Zeit aufbewahrt werden. Die Komplexe II–VI fielen als ölige Produkte an und liessen sich daher nur spektroskopisch identifizieren. Erst nach Substitution einer Carbonylgruppe durch Triphenylphosphin waren die Verbindungen so stabil, dass auch Elementaranalysen und im Falle des  $\eta$ -Allyl-tetracarbonyl-triphenylphosphin-vanadiums auch eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte.

Bei den Komplexen II–VI handelt es sich wie bei der bereits beschriebenen

Verbindung I [1] um rote, diamagnetische, überwiegend leicht flüchtige Substanzen, die sich in allen gebräuchlichen organischen Solventien sehr gut lösen. Allerdings sind sie gelöst nur bei tieferen Temperaturen längere Zeit unzersetzt haltbar.

### Pentacarbonyl- $\eta$ -triphenylcyclopropenyl-vanadium

Nach Reaktionsweg 1 ist auch Triphenylcyclopropenylbromid erfolgreich einsetzbar. Mit  $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$  bildet sich auch ohne UV-Bestrahlung augenblicklich eine schwarzgrün gefärbte ionische Verbindung der Zusammensetzung  $[\text{C}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{V}(\text{CO})_6]$ . Diese lässt sich in THF oder Acetonitril lösen und durch Bestrahlung unter CO-Abspaltung in den  $\eta$ -Komplex überführen. Die Verbindung VII ist formal als cyclischer  $\eta$ -Allylkomplex aufzufassen und in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften den Komplexen I–VI vergleichbar. Auch hier



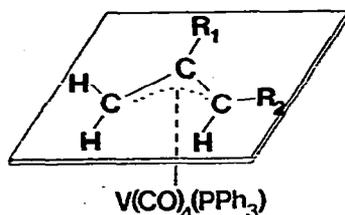
handelt es sich um eine rote, diamagnetische, luftempfindliche Substanz, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich ist. Sie kristallisiert aus Ether bei  $-78^\circ\text{C}$  in millimetergrossen Nadeln. Die Identifizierung stützt sich auf Massenspektrum, NMR- und IR-Spektrum. Die Elementaranalyse ergab wegen der Zersetzlichkeit der Verbindung keine befriedigenden Werte.

### Phosphinsubstituierte $\eta$ -Allyl-carbonyl-vanadium-Verbindungen

Die Darstellung dieser Substanzen erfolgte ebenfalls nach zwei verschiedenen Verfahren:

1. Umsetzung von  $\eta$ -Allyl-pentacarbonyl-vanadium-Verbindungen mit Phosphinen.
2. Umsetzung von Allylhalogeniden mit bereits phosphinsubstituiertem Carbonylvanadat(-I).

Zu 1.: Alle beschriebenen  $\eta$ -Allylkomplexe reagierten in Hexan glatt mit Triethylphosphin unter CO-Entwicklung und Aufhellung der Lösung. Mit Triphenylphosphin waren nur von  $\eta\text{-C}_3\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_5$  (I),  $\eta\text{-2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_5$  (II) und



- (VIII)  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$   
 (IX)  $\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{H}$   
 (X)  $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{CH}_3$

$\eta$ -3-CH<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>V(CO)<sub>5</sub> (III) Substitutionsprodukte VIII–X zu erhalten. Die halogenierten Verbindungen IV und V zersetzten sich bei der längere Zeit erfordernden Reaktion. Pentacarbonyl- $\eta$ -triphenylcyclopropenyl-vanadium (VII) liess überhaupt keine Umsetzung erkennen.

Zu 2.: Wegen der präparativen Schwierigkeit, reines Na[V(CO)<sub>5</sub>P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] herzustellen, wurde nur Na[V(CO)<sub>5</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] eingesetzt. Auch hier konnten allein mit Allylchlorid bzw. den beiden methylsubstituierten Allylchloriden die unter 1. beschriebenen Verbindungen VIII–X synthetisiert werden.

Alle Phosphinsubstitutionsprodukte sind hellrote bis braunrote diamagnetische Verbindungen. Sie sind in den üblichen organischen Solventien sehr gut löslich; allein die Triphenylphosphin-Derivate sind in Hexan nur mässig löslich.  $\eta$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>V(CO)<sub>4</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (VIII),  $\eta$ -2-CH<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>V(CO)<sub>4</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (IX) und  $\eta$ -3-CH<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>V(CO)<sub>4</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (X) lassen sich aus Benzol/Hexan-Gemischen gut umkristallisieren und sind an der Luft kurze Zeit unzersetzt haltbar. Dagegen erwiesen sich die Triethylphosphinderivate als extrem luftempfindliche, ölige Produkte.

## IR-Spektren

### $\eta$ -Allylkomplexe

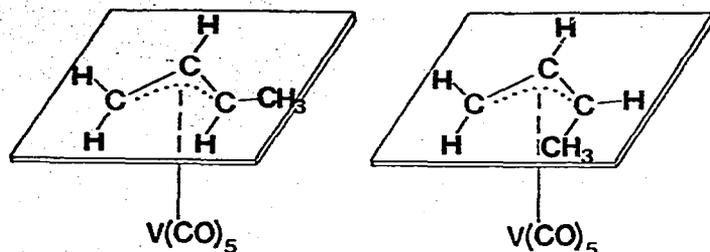
Mit der vereinfachenden Annahme, dass der Allyl-Ligand nur eine Koordinationsstelle des Oktaeders besetzt, ergibt sich für die Verbindungsklasse  $\eta$ -Allyl-V(CO)<sub>5</sub> die Symmetrie C<sub>4v</sub>. Dementsprechend sollten im IR-Spektrum drei  $\nu$ (CO)-Banden der Rassen 2 A<sub>1</sub> + E auftreten (B<sub>1</sub> ist IR-inaktiv). Tatsächlich findet man vier (Komplex I und II) bis sieben (Komplex VI)  $\nu$ (CO)-Absorptionen (s. Tab. 1).

Offensichtlich ist das Verfahren der "local symmetry" hier eine zu grobe Näherung. Die Symmetrierniedrigung durch die Allylgruppe führt dazu, dass auch die Schwingung der Rasse B<sub>1</sub> IR-aktiv ist. Das Auftreten von mehr als vier  $\nu$ (CO)-Absorptionen bei den Komplexen III, V und VI ist durch die Überlagerung von Spektren der verschiedenen *syn*- und *anti*-Isomeren zu erklären (vgl. Fig. 1).

TABELLE 1

SCHWINGUNGSFREQUENZEN IM CO-BEREICH

Verbindung		Wellenzahl in cm <sup>-1</sup>	Phase
$\eta$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> V(CO) <sub>5</sub>	(I)	2056, 1968, 1956, 1931	Hexan
$\eta$ -2-CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> V(CO) <sub>5</sub>	(II)	2055, 1967, 1949, 1924	Hexan
$\eta$ -3-CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> V(CO) <sub>5</sub>	(III)	2055, 2023, 1980, 1961, 1949, 1926	Hexan
$\eta$ -2-ClC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> V(CO) <sub>5</sub>	(IV)	2062, 1978, 1939	Hexan
$\eta$ -3-ClC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> V(CO) <sub>5</sub>	(V)	2060, 2031, 1989, 1940, 1919	Hexan
$\eta$ -2,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> V(CO) <sub>5</sub>	(VI)	2040, 2012, 1960, 1945, 1919, 1900	Hexan
$\eta$ -C <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> V(CO) <sub>5</sub>	(VII)	2042, 1993, 1970, 1937, 1920	Nujol
$\eta$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> V(CO) <sub>4</sub> P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	(XI)	1996, 1948, 1933, 1911, 1867, 1831, 1815	Nujol
$\eta$ -2-CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> V(CO) <sub>4</sub> P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	(XII)	1995, 1917, 1863, 1835, 1813	Nujol
$\eta$ -3-CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> V(CO) <sub>4</sub> P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	(XIII)	1993, 1958, 1913, 1865, 1802	Nujol
$\eta$ -2-ClC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> V(CO) <sub>4</sub> P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	(XIV)	2000, 1957, 1923, 1872	Nujol
$\eta$ -3-ClC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> V(CO) <sub>4</sub> P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	(XV)	1986, 1865	Nujol
$\eta$ -C <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> V(CO) <sub>4</sub> P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	(XVI)	2012, 1963, 1906, 1842, 1827	Nujol
$\eta$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> V(CO) <sub>4</sub> P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	(VIII)	2052, 2000, 1962, 1919, 1875, 1819	THF
$\eta$ -2-CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> V(CO) <sub>4</sub> P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	(IX)	2050, 1998, 1962, 1916, 1870, 1822	THF
$\eta$ -3-CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> V(CO) <sub>4</sub> P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	(X)	2046, 1998, 1959, 1917, 1870, 1820	THF

Fig. 1. *syn-anti*-Isomerenpaar von III.

### Phosphinsubstituierte $\eta$ -Allylkomplexe

Auch bei diesen Verbindungen werden mehr  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen beobachtet als nach dem Verfahren der "local symmetry" zu erwarten wären. Da niemals Hinweise auf Disubstitution gefunden wurden (Elementaranalysen, Massenspektren), ist zu vermuten, dass die erhöhte Bandenzahl auf die Überlagerung von Spektren der *cis*- und *trans*-Monosubstitutionsprodukte zurückzuführen ist.

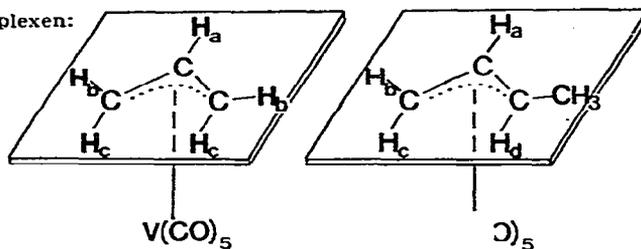
### NMR-Spektren

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (s. Tab. 2) wurden bei 60 MHz aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind auf die externen Standards Hexamethyldisil-

TABELLE 2

#### NMR-SPEKTREN VON $\eta$ -ALLYL-CARBONYL-VANADIUM-VERBINDUNGEN

Bezeichnung der Protonen in den  $\eta$ -Allyl-Komplexen:



Verbindung		Chemische Verschiebung ( $\delta$ , ppm)	Kopplungskonstanten (Hz)
$\eta\text{-C}_3\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_5$	(I)	$\text{H}_a$ 4.28(m) <sup>a</sup> $\text{H}_b$ 1.81(d) $\text{H}_c$ 2.54(d)	$J_{ab}$ 7.5 $J_{ac}$ 12.3
$\eta\text{-2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_5$	(II)	$\text{H}_b$ 2.47 und 1.94(s) $\text{H}_c$ 3.27 und 3.02(s) $\text{H}_{\text{Me}}$ 1.59 und 0.83(s)	
$\eta\text{-3-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_5$	(III)	$\text{H}_a$ 4.31(m) $\text{H}_b$ 2.84(d) $\text{H}_c$ 2.81(m) $\text{H}_d$ 1.96(d) $\text{H}_{\text{Me}}$ 1.45(d)	$J_{ac}$ 11 $J_{ab}$ 9 $J_{\text{dMe}}$ 6

<sup>a</sup> s = Singulett, d = Dublett, m = Multipllett; Lösungsmittel:  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

oxan, HMDS ( $\delta$  0.00 ppm) bzw. Benzol ( $\delta$  7.27 ppm) bezogen.

Es gelang meist nicht, die extrem empfindlichen Verbindungen ohne Zersetzungserscheinungen in das NMR-Röhrchen zu überführen. Die dabei entstehenden paramagnetischen Verunreinigungen beeinträchtigen teilweise erheblich die Qualität der Spektren. Beim Triphenylcyclopropenylkomplex treten nur die Absorptionen der Phenyl-Protonen, bei den Triphenylphosphin-Substitutionsprodukten neben den Phenyl-Signalen nur die bei den unsubstituierten Verbindungen beschriebenen Spektrentypen auf. Auf die Tabellierung dieser Spektren wird daher verzichtet.

### Massenspektren

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit dem Varian-Massenspektrometer SM 1 bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV.

Die Triphenylphosphinsubstitutionsprodukte konnten wegen ihres geringen Dampfdruckes nicht vermessen werden. Hingegen erlaubten die Massenspektren eine einwandfreie Identifizierung der elementaranalytisch nur schwierig charakterisierbaren triethylphosphinsubstituierten Verbindungen.

TABELLE 3

#### MASSENSPEKTREN EINIGER $\eta$ -ALLYL-CARBONYL-VANADIUM-VERBINDUNGEN

##### $\eta$ -Allyl-pentacarbonyl-vanadium

Probentemperatur 20°C

<i>m/e</i>	Intensität	Fragment-Ion
232	3	$C_3H_5V(CO)_5^+$
204	2	$C_3H_5V(CO)_4^+$
176	8	$C_3H_5V(CO)_3^+$
148	4	$C_3H_5V(CO)_2^+$
120	11	$C_3H_5V(CO)^+$
92	25	$C_3H_5V^+$
51	8	$V^+$
41	100	$C_3H_5^+$

##### $\eta$ -2-Methylallyl-pentacarbonyl-vanadium

Probentemperatur 20°C

<i>m/e</i>	Intensität	Fragment-Ion
246	2	$C_4H_7V(CO)_5^+$
218	3	$C_4H_7V(CO)_4^+$
190	5	$C_4H_7V(CO)_3^+$
162	6	$C_4H_7V(CO)_2^+$
134	11	$C_4H_7V(CO)^+$
106	21	$C_4H_7V^+$
55	100	$C_4H_7^+$
51	65	$V^+$

##### $\eta$ -3-Methylallyl-pentacarbonyl-vanadium

Probentemperatur 20°C

<i>m/e</i>	Intensität	Fragment-Ion
246	1	$C_4H_7V(CO)_5^+$
218	2	$C_4H_7V(CO)_4^+$
190	1	$C_4H_7V(CO)_3^+$
162	1	$C_4H_7V(CO)_2^+$
134	2	$C_4H_7V(CO)^+$
106	18	$C_4H_7V^+$
55	100	$C_4H_7^+$
51	45	$V^+$

fortgesetzt

TABELLE 3 (fortsetzung)

Pentacarbonyl- $\eta$ -triphenylcyclopropenyl-  
vanadium

Probentemperatur 20°C

m/e	Intensität	Fragment-Ion
458	7	Ph <sub>3</sub> C <sub>3</sub> V(CO) <sub>5</sub> <sup>+</sup>
430	3	Ph <sub>3</sub> C <sub>3</sub> V(CO) <sub>4</sub> <sup>+</sup>
402	4	Ph <sub>3</sub> C <sub>3</sub> V(CO) <sub>3</sub> <sup>+</sup>
374	10	Ph <sub>3</sub> C <sub>3</sub> V(CO) <sub>2</sub> <sup>+</sup>
346	8	Ph <sub>3</sub> C <sub>3</sub> V(CO) <sup>+</sup>
318	31	Ph <sub>3</sub> C <sub>3</sub> V <sup>+</sup>
267	100	Ph <sub>3</sub> C <sub>3</sub> <sup>+</sup>
191	8	V(CO) <sub>5</sub> <sup>+</sup>
163	24	V(CO) <sub>4</sub> <sup>+</sup>
135	2	V(CO) <sub>3</sub> <sup>+</sup>
107	1	V(CO) <sub>2</sub> <sup>+</sup>
79	4	V(CO) <sup>+</sup>
51	5	V <sup>+</sup>

 $\eta$ -Allyl-tetracarbonyl-triethylphosphin-  
vanadium

Probentemperatur 50°C

m/e	Intensität	Fragment-Ion
322	1	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> V(CO) <sub>4</sub> PEt <sub>3</sub> <sup>+</sup>
294	1	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> V(CO) <sub>3</sub> PEt <sub>3</sub> <sup>+</sup>
266	1	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> V(CO) <sub>2</sub> PEt <sub>3</sub> <sup>+</sup>
238	1	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> V(CO)PEt <sub>3</sub> <sup>+</sup>
210	7	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> VPEt <sub>3</sub> <sup>+</sup>
169	2	VPEt <sub>3</sub> <sup>+</sup>
118	58	PEt <sub>3</sub> <sup>+</sup>
92	12	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> V <sup>+</sup>
89	12	PEt <sub>2</sub> <sup>+</sup>
60	18	PEt <sup>+</sup>
51	3	V <sup>+</sup>
41	100	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>
29	46	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>

 $\eta$ -2-Methylallyl-tetracarbonyl-triethylphosphin-  
vanadium

Probentemperatur 50°C

m/e	Intensität	Fragment-Ion
308	1	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> V(CO) <sub>3</sub> PEt <sub>3</sub> <sup>+</sup>
280	1	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> V(CO) <sub>2</sub> PEt <sub>3</sub> <sup>+</sup>
252	1	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> V(CO)PEt <sub>3</sub> <sup>+</sup>
224	1	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> VPEt <sub>3</sub> <sup>+</sup>
169	1	VPEt <sub>3</sub> <sup>+</sup>
118	5	PEt <sub>3</sub> <sup>+</sup>
106	3	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> V <sup>+</sup>
89	11	PEt <sub>2</sub> <sup>+</sup>
60	6	PEt <sup>+</sup>
55	33	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>
51	15	V <sup>+</sup>
29	100	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>

 $\eta$ -3-Methylallyl-tetracarbonyl-triethylphosphin-  
vanadium

Probentemperatur 20°C

m/e	Intensität	Fragment-Ion
336	27	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> V(CO) <sub>4</sub> PEt <sub>3</sub> <sup>+</sup>
308	10	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> V(CO) <sub>3</sub> PEt <sub>3</sub> <sup>+</sup>
280	3	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> V(CO) <sub>2</sub> PEt <sub>3</sub> <sup>+</sup>
252	3	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> V(CO)PEt <sub>3</sub> <sup>+</sup>
224	3	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> VPEt <sub>3</sub> <sup>+</sup>
169	4	VPEt <sub>3</sub> <sup>+</sup>
118	81	PEt <sub>3</sub> <sup>+</sup>
106	65	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> V <sup>+</sup>
89	36	PEt <sub>2</sub> <sup>+</sup>
60	51	PEt <sup>+</sup>
55	100	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>
51	19	V <sup>+</sup>

## Experimenteller Teil

Stellvertretend für alle Umsetzungen wird jeweils nur eine Reaktion der verschiedenen Darstellungsverfahren beschrieben. Alle Operationen erfolgten unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss.

### $\eta$ -Allyl-carbonyl-vanadium-Verbindungen

*Photochemische Reaktion von Na[V(CO)<sub>6</sub>] mit Allylchlorid (Reaktionsweg 1):* 3 g (12.5 mmol) Na[V(CO)<sub>6</sub>] in 70 ml Ether werden mit 5 g (65 mmol) Allylchlorid versetzt, auf 0°C abgekühlt und UV-bestrahlt. Nach 2 h werden erneut ca. 5 g Allylchlorid zugesetzt, da sich der Ligand offensichtlich unter Einfluss der UV-Strahlung zersetzt. Nach insgesamt 4 h wird die rotbraune Etherlösung auf die Hälfte eingengt und von braunen Zersetzungsprodukten abfiltriert.

Aus der Etherlösung kristallisieren bei -78°C dunkelrote Nadeln, die durch

Dekantieren isoliert werden (Ausbeute 25%).  $\eta\text{-C}_3\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_5$  (I) [1] ist selbst bei tiefen Temperaturen nur kurze Zeit (bis zu 12 h) unzersetzt haltbar. Die bei  $93^\circ\text{C}$  unter Zers. schmelzende und sehr flüchtige Verbindung ist extrem luft- und temperaturempfindlich, sehr gut löslich in Hexan, Benzol, Ether, THF und Acetonitril.

Die Reaktionen von anderen Allylhalogeniden mit  $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$  werden entsprechend durchgeführt. (Ausbeuten 20 bis 40% d. Th.). Die Produkte II bis V entsprechen in ihren Eigenschaften weitgehend I; ihre Schmelzpunkte waren wegen der grösseren Zersetzlichkeit nicht zu ermitteln.

*Photochemische Reaktion von Hexacarbonylhydridovanadium mit Allen (Reaktionswege 2):* Eine auf  $-35^\circ\text{C}$  gekühlte etherische  $\text{HV}(\text{CO})_6$ -Lösung wird mit 5 ml auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühltem Allen versetzt und sofort während 30 min UV-bestrahlt. Die entstehende klare, rote Lösung wird auf 10 ml eingengt und mit Pentan versetzt. Das sich abscheidende braunrote Öl wird verworfen. Aus der Lösung ist bei  $-78^\circ\text{C}$   $\eta\text{-C}_3\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_5$  (I) in Ausbeuten von ca. 20% zu isolieren.

Butadien ergibt unter den genannten Reaktionsbedingungen die Verbindung III, mit Isopren entsteht die Verbindung VI, von der je nach Stellung der Methylgruppen drei Isomere möglich sind. Auch VI entspricht in seinen Eigenschaften weitgehend den Komplexen I bis V. Hexamethylbutadien und andere stark methylsubstituierte Butadiene polymerisieren selbst bei  $-35^\circ\text{C}$  in Gegenwart von  $\text{HV}(\text{CO})_6$  so schnell, dass keine  $\eta$ -Allylverbindungen zu isolieren sind.

*Pentacarbonyl- $\eta$ -triphenylcyclopropenyl-vanadium.* Eine Lösung von 1.1 g (3.2 mmol) Triphenylcyclopropenylbromid in 60 ml Acetonitril versetzt man unter Rühren mit 0.8 g (3.3 mmol)  $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ . Die Lösung färbt sich sofort dunkelgrün und es fällt  $\text{NaBr}$  aus. Aus dem Filtrat kristallisieren bei  $-25^\circ\text{C}$  grosse schwarze Nadeln von  $[\text{C}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{V}(\text{CO})_6]$  (1.4 g, entspr. 91% d. Th.). Analysen: gef.: C, 68.8; H, 3.4; V, 10.0.  $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{V}$  ber.: C, 68.2; H, 3.2; V, 10.7%. Die Substanz ist unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln, schlecht löslich in Ether, mässig löslich in THF, gut löslich in Acetonitril. Das IR-Spektrum zeigt nur eine  $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei  $1858\text{ cm}^{-1}$  (in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) für das  $[\text{V}(\text{CO})_6]$ -Anion.

Eine Lösung von 1.4 g (2.9 mmol)  $[\text{C}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{V}(\text{CO})_6]$  in 100 ml Acetonitril wird bei Raumtemperatur eine Stunde lang bestrahlt. Die rotgefärbte Lösung wird eingedampft, mit Ether aufgenommen, erneut filtriert und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Im Laufe von 24 h kristallisiert  $\eta\text{-C}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{V}(\text{CO})_5$  in Form von langen, dunkelroten Nadeln, die durch Dekantieren isoliert werden können. Ausbeute ca. 30% d. Th.

Die Verbindung ist sehr luftempfindlich, mässig löslich in Hexan, gut löslich in allen anderen organischen Lösungsmitteln. Schmelzpunkt: ca.  $230^\circ\text{C}$  unter Zers.

#### *Phosphinsubstituierte $\eta$ -Allylverbindungen*

*Reaktion von  $\eta$ -Allyl-pentacarbonyl-vanadium mit Triphenylphosphin.* Eine benzolische Lösung von  $\eta\text{-C}_3\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_5$  versetzt man bei  $20^\circ\text{C}$  mit einem geringen Überschuss von festem Triphenylphosphin. Unter Aufhellung der dunkelroten Lösung und CO-Entwicklung ist die Reaktion nach ca. 30 min beendet. Es wird bei vermindertem Druck zur Trockne eingedampft und das Produkt aus einem Benzol/Pentan-Gemisch (1 : 1) umkristallisiert (Ausbeute

60% d. Th).  $\eta\text{-C}_3\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  bildet braunrote, quaderförmige Kristalle, die kurze Zeit luftstabil sind. Fp.  $95^\circ\text{C}$  (unter Zers.). Die Verbindung ist schwerlöslich in Pentan, Hexan, gut löslich in Benzol, Ether und THF; sie ist in Lösung sehr oxidationsempfindlich. Analyse: gef.: C, 64.2; H, 4.5; V, 10.4.  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{PV}$  ber.: C, 64.5; H, 4.3; V, 10.9%.

Die Röntgenstrukturanalyse von  $\eta\text{-C}_3\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (VIII) wird an anderer Stelle [2] mitgeteilt.

Nach dieser Vorschrift können auch die entsprechenden Substitutionsprodukte von II und III hergestellt werden. IV, V und VII zersetzen sich bei der Reaktion mit Triphenylphosphin, Verbindung VI lässt keine Umsetzung erkennen.

Die Eigenschaften von  $\eta\text{-2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (IX) und  $\eta\text{-3-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (X) sind denen von  $\eta\text{-C}_3\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  vergleichbar.

$\eta\text{-2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (IX): Schmelzpunkt  $85^\circ\text{C}$  (Zers.). Analyse: gef.: C, 63.9; H, 4.6; V, 10.0.  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{PV}$  ber.: C, 65.0; H, 4.6; V, 10.6%.

$\eta\text{-3-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{V}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (X): Schmelzpunkt:  $98^\circ\text{C}$ . Analyse: gef.: C, 65.9; H, 4.7; V, 10.4.  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{PV}$  ber.: C, 65.0; H, 4.6; V, 10.6%.

Säulenchromatographische Trennversuche der *syn-anti*-Isomeren von X scheiterten infolge Zersetzung auf der Säule ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

*Photochemische Reaktion von Natrium-pentacarbonyl-triphenylphosphin-vanadat(-I) mit Allylchlorid.* Eine Lösung von 2 g (4.2 mmol)  $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  und 1 g (13 mmol) Allylchlorid in 60 ml THF wird bei Raumtemperatur während 6 h bestrahlt. Die orangefarbene Lösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 15 ml eines Benzol/Pentan-Gemisches (1 : 1) aufgenommen. Aus dem Filtrat kristallisiert beim Abkühlen auf  $-25^\circ\text{C}$  im Laufe von 24 h  $\eta\text{-C}_3\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (VIII) (Ausbeute 6% d. Th.).

Entsprechend dieser Vorschrift gelingt auch die Umsetzung mit 2-Methylallylchlorid und 3-Methylallylchlorid, jedoch nicht mit halogensubstituierten Allylhalogeniden.

## 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.