

Preliminary communication

REAKTIONEN VON TETRACARBONYLHYDRIDOVANADIUM- VERBINDUNGEN MIT ISOPREN

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.)

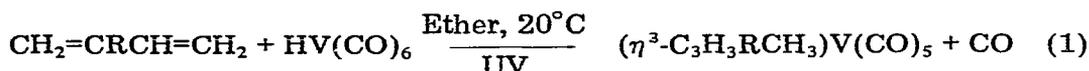
(Eingegangen den 8. März 1978)

Summary

Disubstituted tetracarbonylhydridovanadium compounds ($\text{HV}(\text{CO})_4\text{L}_2$, $\text{L}_2 = \text{dppm}$, arphos) react with isoprene to give η^3 -dimethylallyl complexes of the type $(\eta^3\text{-dimethylallyl})\text{V}(\text{CO})_3\text{L}_2$. The compounds have been characterized and the isomers having methyl groups in various positions of the allyl ligand identified by ^1H NMR spectroscopy.

Kürzlich berichteten wir [1,2] über die Darstellung von η^3 -Allyl-pentacarbonyl-vanadium-Komplexen, $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3\text{R}^1\text{R}^2)\text{V}(\text{CO})_5$ ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$). Die Synthese gelang durch photochemische Reaktion von $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ mit Allylhalogeniden.

Methylsubstituierte η^3 -Allyl-Verbindungen konnten auch durch Addition von Butadien oder Isopren an $\text{HV}(\text{CO})_6$ erhalten werden [2] (eq. 1). Dieser



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

Reaktionstyp ist am Beispiel von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ [3] und $\text{HMn}(\text{CO})_5$ [4] bereits seit längerer Zeit bekannt.

Disubstituierte η^3 -Allyl-carbonyl-vanadium-Komplexe des Typs $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3\text{R}^1\text{R}^2)\text{V}(\text{CO})_3\text{L}_2$ [$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{L}_2 = \text{dppe}$, arphos, diars; dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, arphos = 1-Diphenylphosphino-2-diphenylarsino-ethan, diars = *o*-Phenylen-bis(dimethylarsin)] erwiesen sich als wesentlich stabiler und weniger sauerstoffempfindlich als die unsubstituierten η^3 -Allyl-pentacarbonyl-vanadium(0)-Komplexe [5,6].

Am Beispiel des Isoprens untersuchten wir das Reaktionsverhalten von Verbindungen des Typs $\text{HV}(\text{CO})_4\text{L}_2$ ($\text{L}_2 = \text{dppe}$, arphos, dppm = Bis(diphenyl-

*Korrespondenzadresse.

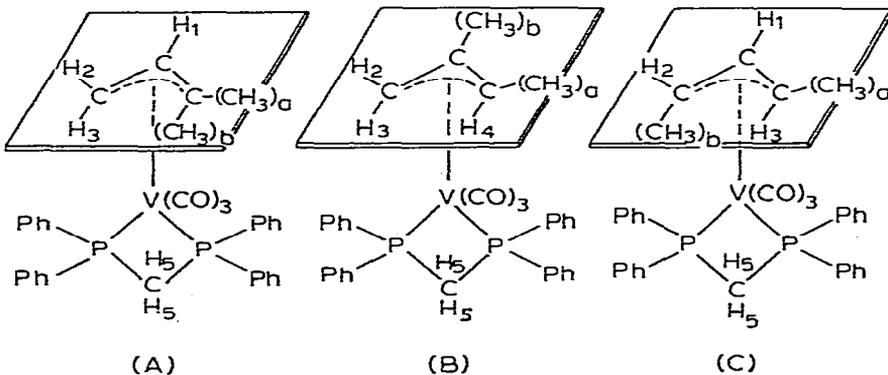
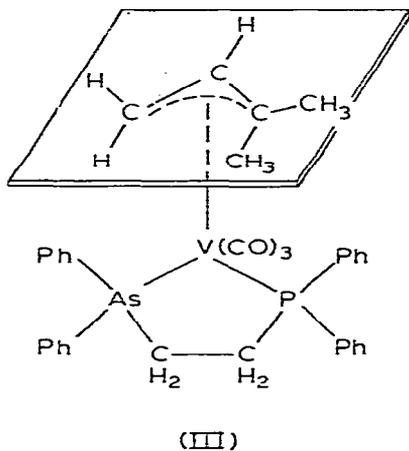
phosphino)methan) gegenüber Dienen. $\text{HV}(\text{CO})_4\text{dppe}$ wurde 1972 von Davison und Ellis [7] dargestellt. Die Synthese von $\text{HV}(\text{CO})_4\text{arphos}$ (I) und $\text{HV}(\text{CO})_4\text{-dppm}$ (II) gelang analog einer Vorschrift von Ellis und Faltynek [8] für $\text{HV}(\text{CO})_4\text{diars}$.

$\text{HV}(\text{CO})_4\text{dppe}$ reagiert mit Isopren in THF nicht unter Bildung eines η^3 -Allyl-Komplexes, sondern unter Bildung des von Behrens, Brandl und Lutz erstmalig erhaltenen $\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$ [9].

Bei der Umsetzung von I mit Isopren (-10°C , THF) entsteht in rascher Reaktion $[\eta^3\text{-}3,3\text{-(CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3]\text{V}(\text{CO})_3\text{arphos}$ (III, 13%). Ein weiteres Produkt dieser Reaktion ist $\text{V}(\text{CO})_4\text{arphos}$ (IV, 38%). Über die Eigenschaften und spektroskopischen Daten von III wurde kürzlich berichtet [6]. IV und $\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}$ entstehen bei den Reaktionen vermutlich durch Abspaltung von Wasserstoff aus den Hydrido-Verbindungen analog der Zersetzung von $\text{HV}(\text{CO})_6$ in $\text{V}(\text{CO})_6$ und H_2 [10].

Aus der relativ geringen Gasentwicklung bei der Reaktion kann geschlossen werden, dass der entstehende Wasserstoff nicht frei auftritt, sondern hydrierend auf überschüssiges Isopren einwirkt.

$\text{HV}(\text{CO})_4\text{dppm}$ reagiert mit Isopren zu einem Isomerengemisch, in dem die drei Isomeren V(A), V(B) und V(C) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert werden konnten (vgl. Tab. 1, Isomerenverhältnis ca. 3/1/1). Das Hauptprodukt ist dabei wiederum das zu III analoge 3,3-Dimethyl-allyl-Isomere V(A).



Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Schutzgas und in getrockneten (Na/K-Legierung) und N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

(a) *Tetracarbonyl(1-diphenylphosphino-2-diphenylarsino-ethan)hydridovanadium*, HV(CO)₄arphos(I). 234 g (3.18 mmol) [Et₄N][V(CO)₄arphos] werden in 50 ml t-Butylchlorid/Hexan (2/1) suspendiert, mit 50 ml H₂O versetzt und 3 h gerührt. Dabei färbt sich die organische Phase allmählich grün und der anfänglich orange Feststoff gelb. Das gelbe I wird abfiltriert, mehrmals mit H₂O und Pentan gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1.38 g (2.28 mmol; 72%). Zers. 65–75°C. Gef.: C, 59.20; H, 4.23; V, 8.40. C₃₀H₂₅VPAsO₄ ber.: C, 59.41; H, 4.13; V, 8.42%.

IR-Absorptionen im ν(CO)-Bereich (KBr): 1985m, 1885vs, 1868vs, 1852vs, 1822s cm⁻¹. Eigenschaften: sehr gut löslich in THF und Aceton, wenig in Benzol und Ether, im festen Zustand mässig luftstabil, Lösungen entfärben sich an der Luft innerhalb einiger Minuten.

(b) *Tetracarbonyl[bis(diphenylphosphino)methan]hydridovanadium*, HV(CO)₄dppm(II). Die Darstellung von II erfolgt analog zu I. Bei der Reaktion färbt sich die organische Phase orange-gelb. Da sich II beträchtlich darin löst, muss II nach Beendigung der Reaktion durch Zugabe von ca. 150 ml Hexan ausgefällt und dann wie unter (a) beschrieben aufgearbeitet werden. Ansatz: 5.3 g (7.8 mmol) [Et₄N][V(CO)₄dppm], Ausbeute: 3.3 g (6.02 mmol; 77% d.Th.). Zers. 75–82°C. Gef.: C, 62.78; H, 4.60; V, 10.08; P, 11.37. C₂₉H₂₃VP₂O₄ ber.: C, 63.50; H, 4.20; V, 9.31; P, 11.31%.

IR-Absorptionen im ν(CO)-Bereich (KBr): 1990m, 1885s(sh), 1858vs, 1815s cm⁻¹. Eigenschaften ähnlich I.

(c) *η³-3,3-Dimethylallyl-tricarbonyl(1-diphenylphosphino-2-diphenylarsino-ethan)vanadium*, [η³-3,3-(CH₃)₂C₃H₃]V(CO)₃arphos (III) und *Tetracarbonyl(1-diphenylphosphino-2-diphenylarsino-ethan)vanadium*, V(CO)₄arphos(IV). 560 mg (0.93 mmol HV(CO)₄arphos und 4 ml frisch destilliertes Isopren in ca. 50 ml THF werden bei -10°C ca. 2 h lang gerührt, wobei eine allmähliche Farbvertiefung von orange-gelb nach braunrot eintritt. Nach Eindampfen der Reaktionslösung (1 Torr) löst sich ein Teil mit roter Farbe in Hexan. Die filtrierte Hexan-Lösung wird auf 20 ml eingeengt und einige Tage bei ca. 5°C aufbewahrt. Zuerst kristallisiert grünes IV aus. Die überstehende Lösung wird filtriert, etwas eingeengt und auf -40°C abgekühlt. Auskristallisiertes rotes III wäscht man mit wenig kaltem Hexan und kristallisiert aus THF/Hexan um. Ausbeute an III: 80 mg (0.12 mmol; 13%). Eigenschaften und spektroskopische Daten wurden bereits berichtet [6]. Ausbeute an IV nach Umkristallisation aus THF/Hexan: 0.28 g (0.35 mmol; 38%). Gef.: C, 59.41; H, 4.15; V, 8.21. C₃₀H₂₄VPAsO₄ ber.: C, 59.50; H, 3.97; V, 8.43%.

Eigenschaften: grünelbe bis schwarzgrüne Kristalle, wenig löslich in Hexan und Methanol, gut löslich in Ether, Aceton und Benzol, sehr gut löslich in THF und CH₂Cl₂. Mässig luftstabil im kristallinen Zustand, rasch zersetzlich in Lösung. IR-Absorptionen im ν(CO)-Bereich (KBr): 1982m, 1885s(sh), 1870vs, 1853s(sh) cm⁻¹.

TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN DER (7³-DIMETHYLALLYL)V(CO)₃dppm-ISOMEREN

Lösungsmittel C₆D₆; Interner Standard TMS = 0 ppm; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, dd = Doppeldublett, q = Doppeltreplet, q = Doppeltreplet bildet ein scheinbares Quartett, m = Multiplett.

Verbindung	Chemische Verschiebungen (ppm)						Kopplungskonstanten (Hz)		
	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	(CH ₃) _a	(CH ₃) _b	H(5)	H(6)	
V(A) ^d	5.92(dd)	2.81(q)	2.93(d)	—	2.10(s)	1.36(s)	3.93(t)	—	J ₁₂ 7.9; J ₁₃ 11.7; J ₂ 8.0; J _{p1} 8.8
V(B) ^e	—	2.55(t)	2.63(s)	2.27(m)	1.93(d)	2.01(s)	3.93 ^e	—	J _{p2} 8.1; J(CH ₃) _a 6.0; J _{p1} ^g
V(C) ^e	5.19(dd)	2.78 ^d	2.68(d)	—	2.08(s)	1.39(s)	3.97(t)	—	J ₁₂ ; J ₁₃ 11.6; J _{p1} 9.8; J _{p2} ^g
I ^b	-4.53(d) ^e	—	—	—	—	—	2.09(m) ^f	—	J _{p1} 26.2
II ^b	-4.97(t) ^e	—	—	—	—	—	3.67(t)	—	J _{p1} 21.8; J _{p2} 8.7

^g Arbeitsfrequenz 270 MHz, ^b Arbeitsfrequenz 90 MHz, ^e Überlagert von anderen Resonanzen, ^d Aufspaltungsmuster nicht erkennbar, ^e Hybridproton, ^f CH₃-Protonen, ^g Nicht bestimmbar.

(d) η^3 -Dimethylallyl-tricarbonyl[bis(diphenylphosphino)methan]-vanadium, $[\eta^3-(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_3]\text{V}(\text{CO})_3\text{dppm}$ (V). Eine Lösung von 900 mg (1.64 mmol) $\text{HV}(\text{CO})_4\text{dppm}$ und 5 ml frisch destilliertem Isopren wird 3 h lang bei 0°C gerührt. Die dunkelrotbraune Lösung wird eingedampft und V durch mehrmaliges Ausschütteln in insgesamt 200 ml Hexan aufgenommen. Eindampfen der roten Hexan-Lösung ergibt helloranges V, welches nach einmaligem Umkristallisieren aus THF/Hexan rote Kristalle bildet. Die Auftrennung des Isomerengemisches wurde nicht versucht. Ausbeute: 450 mg (0.85 mmol; 52%). Zers. 85–88°C. Gef.: C, 66.96; H, 5.40; V, 8.77; P, 10.74. $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{VP}_2\text{O}_3$ ber.: C, 67.23; H, 5.43; V, 8.66; P, 10.53%.

IR-Absorptionen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (KBr): 1934m, 1855s, 1820vs cm^{-1} .

Eigenschaften: rote, quaderförmige Kristalle, nur im festen Zustand mässig luftstabil, mässig löslich in Hexan und Methanol, gut in Ether, sehr gut in Benzol, CH_2Cl_2 , Aceton und THF.

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) 183.
- 3 W.R. McClellan, H.H. Hoehn, H.N. Cripps, E.L. Muetterties und B.W. Howk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1601.
- 4 C.L. Aldrige, H.B. Jonassen und E. Pukkinen, *Chem. Ind.*, (1960) 374.
- 5 U. Franke und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 121 (1976) 355.
- 6 U. Franke und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 7 A. Davison und J.E. Ellis, *J. Organometal. Chem.*, 36 (1972) 113.
- 8 J.E. Ellis und R.A. Faltynek, *J. Organometal. Chem.*, 93 (1975) 205.
- 9 H. Behrens, H. Brandl und K. Lutz, *Z. Naturforsch. B*, 22 (1967) 99.
- 10 W. Hieber, E. Winter und E. Schubert, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 3070.