

Journal of Organometallic Chemistry, 168 (1979) 311—319
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON TRICARBONYL(η^3 -3-METHYL-ALLYL)[*o*-PHENYLEN-BIS- (DIMETHYLARSIN)]VANADIUM, (η^3 -3-CH₃C₃H₄)V(CO)₃[(CH₃)₂AsC₆H₄As(CH₃)₂]

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 18. September 1978)

Summary

An X-ray diffraction study of the title compound has been carried out (orthorhombic space group $Pbc2_1$, $Z = 8$, 2455 reflections, final $R = 0.063$). Considering the η^3 -allyl group as a monodentate ligand the central V atom is coordinated pseudooctahedrally with the three CO groups in meridional positions. The 3-methylallyl group is not planar and linked unsymmetrically to the V atom.

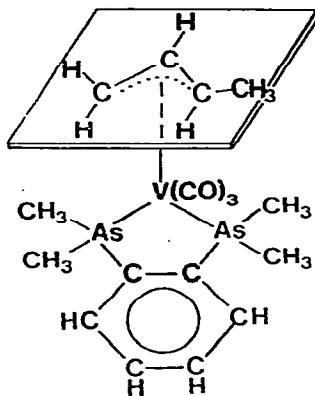
Zusammenfassung

Eine Röntgenbeugungsuntersuchung der Titelverbindung wurde ausgeführt (rhombische Raumgruppe $Pbc2_1$, $Z = 8$, 2455 Reflexe, endgültiger R -Wert 0.063). Bei Betrachtung der η^3 -Allyl-Gruppe als einzähnigen Liganden ist das zentrale V-Atom pseudooktaedrisch koordiniert mit den drei CO-Gruppen in meridionalen Positionen. Die 3-Methyl-allyl-Gruppe ist nicht planar und unsymmetrisch an das V-Atom gebunden.

Einleitung

Kürzlich berichteten wir über Darstellung und Eigenschaften von η^3 -Allyl-tricarbonyl-vanadium-Komplexen mit den zweizähnigen Liganden *o*-Phenylen-bis(dimethylarsin) (diars) und 1-Diphenylphosphino-2-diphenylarsinoethan (arphos). Die Verbindungen sind zugänglich durch Umsetzung von [Et₄N]-[V(CO)₄L₂](L₂ = diars, arphos) mit Allylhalogeniden in THF [1].

An η^3 -C₃H₅V(CO)₄PPh₃ [2] und η^3 -C₃H₅V(CO)₃dppe (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) [3] wurden bereits zwei Röntgenstrukturuntersuchungen von Vanadium-Komplexen mit unsubstituierten Allyl-Liganden durchgeführt. In Fortführung dieser Arbeit beschreiben wir nun die Ergebnisse einer

Fig. 1. $(\eta^3\text{-}3\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3$ diars.

Strukturuntersuchung von $(\eta^3\text{-}3\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3$ diars (Fig. 1), eines Komplexes mit methylsubstituiertem Allyl-Liganden.

Röntgenographische Untersuchungen

$(\eta^3\text{-}3\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3$ diars kristallisiert aus einer kaltgesättigten Hexan-Lsg. beim Abkühlen in Form quaderförmiger, tiefroter Kristalle. Aus Drehkristall-, Weissenberg- und Vierkreis-Diffraktometer-Untersuchungen ergab sich: rhombische Raumgruppe $Pbc2_1$, $a = 988.1(8)$, $b = 1892.3(15)$, $c = 2151.5(16)$ pm; $V = 4023 \times 10^6$ pm 3 , $Z = 8$, $\rho_{\text{rönig.}} = 1.57$ g cm $^{-3}$. Die Vermessung ($\theta/2\theta$ -Scan-Technik, Mo-Strahlung) eines Kristalls ($0.2 \times 0.2 \times 0.3$ mm) bis zu einem Beugungswinkel von $\theta = 25^\circ$ ergab 3658 symmetrieunabhängige Reflexe. Davon waren 2455 signifikant.

Die Struktur wurde unter Zuhilfenahme des Direktmethodenprogramms MULTAN 74 [4] und durch dreidimensionale Fouriersynthesen (Programmsystem SHEL 76 [5]) gelöst. LSQ-Verfeinerungen (die z -Koordinate von As(1) wurde auf 0.5 fixiert) ergaben bei Verwendung individueller anisotroper Temperaturfaktoren einen abschliessenden R -Wert von 0.063 (ungewichtet) für 2455 signifikante Reflexe. Wasserstofflagen konnten durch Differenzfouriersynthesen nicht bestimmt werden. Auf ihre Berechnung und Verfeinerung wurde verzichtet.

Beschreibung der Molekülstruktur

Die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tab. 1, die Bindungsabstände und -winkel in Tab. 2 zusammengestellt. Fig. 2 zeigt die Molekülstruktur, Fig. 3 die Bindungslängen im Molekül 2 der asymmetrischen Einheit und Fig. 4 eine perspektivische Darstellung der Elementarzelle. Im folgenden wird die aus zwei Formeleinheiten bestehende asymmetrische Einheit beschrieben.

Bei Betrachtung der $\eta^3\text{-}3\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4$ -Gruppe als einzähnigen Liganden ist das Vanadium wie im $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_3$ dppe (I) pseudooktaedrisch koordiniert. Die Abweichungen vom Oktaederwinkel betragen maximal 11.4° und sind damit

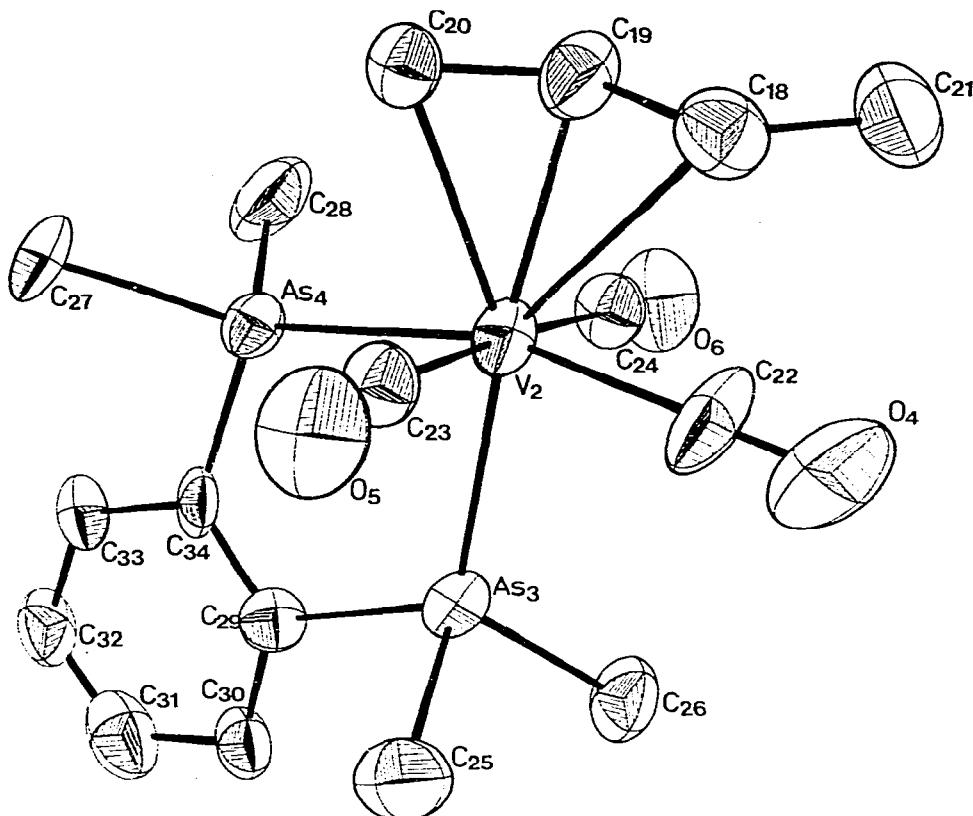


Fig. 2. Molekülstruktur von $(\eta^3\text{-}3\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3$ diars. Die Ellipsoide stellen den Bereich 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar.

etwas geringer als in I (13°). Dabei bewegen sich die As—V—As-Winkel in der für diars-Komplexe üblichen Größenordnung [6—8]. Die Abstände sind erwartungsgemäss etwas grösser als die V—P-Abstände in I. Die drei meridional angeordneten CO-Gruppen bilden mit dem V-Atom eine Ebene. As(1) bzw. As(4) sind 60.5 bzw. 74.2 pm von diesen Ebenen entfernt.

Das V-Atom, die beiden As- und die Phenyl-C-Atome liegen in einer Ebene, welche annähernd senkrecht auf der aus Vanadium und den drei C(CO)-Atomen aufgespannten Ebene steht. Die sp^3 -hybridisierten As-Atome sind nicht exakt tetraedisch koordiniert, entsprechend den P-Atomen in I.

Erwartungsgemäss ist der Allyl-Ligand unsymmetrisch an das Metallatom gebunden. Wie in I ist die Bindungslänge vom Vanadium zum mittleren C-Atom deutlich kürzer als zu den endständigen C-Atomen. Der Abstand vom Vanadium zu dem C-Atom, welches die Methylgruppe trägt, ist signifikant kürzer als zum anderen endständigen C-Atom. Bei Komplexen mit unsubstituierten Allyl-Liganden haben die endständigen C-Atome dagegen meist gleichen Abstand zum Zentralatom [2,9,10]. Die Allyl-Ebene (aufgespannt durch C(1), C(2) und C(3) bzw. durch C(18), C(19) und C(20)) und die Ebene, gebildet durch die terminalen Allyl-C-Atome C(1) und C(3) bzw. C(18) und C(20) und Vanadium, schliessen Winkel von 89.5° bzw. 87.5° ein. In Komplexen mit unsubstituierten

TABELLE 1

ATOMPARAMETER UND TEMPERATURFAKTOREN VON $(\eta^3\text{-}3\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3$ diars

Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch: $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^*{}^2 + U_{22}k^2b^*{}^2 + U_{33}l^2c^*{}^2 + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}kla^*b^* + 2U_{13}hla^*c^*)] \times 10^{-3}$

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|------------|------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| V(1) | 0.55515(3) | 0.9444(2) | 0.52663(2) | 51(2) | 54(2) | 52(2) | 4(2) | -6(2) | 9(2) |
| As(1) | 0.5613(2) | 0.8166(1) | 0.5000 | 43(1) | 56(1) | 77(1) | -9(1) | 1(1) | -8(1) |
| As(2) | 0.8027(2) | 0.9211(1) | 0.5328(1) | 49(1) | 49(1) | 67(1) | 5(1) | -11(1) | -6(1) |
| O(1) | 0.5878(24) | 0.9801(12) | 0.3877(8) | 176(21) | 170(21) | 54(10) | 36(12) | -13(12) | -9(18) |
| O(2) | 0.5466(21) | 0.9006(11) | 0.6658(7) | 152(18) | 152(18) | 55(9) | 40(11) | 3(11) | 1(14) |
| O(3) | 0.6566(26) | 1.0920(11) | 0.5371(13) | 185(23) | 112(15) | 189(25) | 15(17) | 51(21) | -6(16) |
| C(1) | 0.3843(34) | 1.0308(14) | 0.5448(14) | 157(28) | 80(18) | 114(26) | -13(17) | -3(22) | 41(19) |
| C(2) | 0.3353(26) | 0.9586(18) | 0.5600(16) | 72(17) | 137(25) | 115(27) | 2(21) | -5(17) | 28(17) |
| C(3) | 0.3156(30) | 0.9191(14) | 0.4948(14) | 132(19) | 91(18) | 85(19) | -2(16) | 29(19) | 20(17) |
| C(4) | 0.3617(39) | 1.0611(17) | 0.6056(19) | 151(29) | 122(25) | 176(37) | 7(27) | 73(28) | 34(24) |
| C(5) | 0.5804(29) | 0.9638(12) | 0.4382(11) | 123(22) | 59(13) | 76(16) | -2(12) | 28(16) | 29(14) |
| C(6) | 0.5473(27) | 0.9197(11) | 0.6162(11) | 109(20) | 56(13) | 80(16) | 1(12) | 11(15) | -11(14) |
| C(7) | 0.6071(35) | 1.0377(15) | 0.5371(17) | 174(29) | 100(20) | 169(28) | 48(22) | -60(28) | 73(21) |
| C(8) | 0.4670(28) | 0.7471(14) | 0.55514(13) | 129(24) | 111(19) | 118(22) | 17(17) | 64(20) | -63(20) |
| C(9) | 0.4916(26) | 0.7838(18) | 0.4191(12) | 56(14) | 165(29) | 92(18) | -67(20) | -40(14) | 2(18) |
| C(10) | 0.9042(29) | 0.9352(14) | 0.6124(16) | 96(20) | 98(19) | 147(27) | -26(19) | -66(20) | 0(17) |
| C(11) | 0.9260(26) | 0.9677(16) | 0.4709(17) | 64(17) | 121(23) | 173(28) | 82(24) | 2(20) | -3(16) |
| C(12) | 0.7443(18) | 0.7769(9) | 0.5004(11) | 50(11) | 51(11) | 73(13) | 4(11) | 17(11) | 18(9) |
| C(13) | 0.7615(22) | 0.7081(13) | 0.4862(11) | 64(14) | 90(17) | 84(18) | -17(13) | 5(12) | 35(13) |
| C(14) | 0.9018(26) | 0.6819(13) | 0.4872(12) | 85(17) | 93(20) | 88(17) | -22(13) | 34(15) | 9(15) |

| | | | | | | | | | |
|--------------------|-------------|------------|------------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|
| C(15) | 1.0030(22) | 0.7267(12) | 0.5014(12) | 56(12) | 96(18) | 77(14) | 10(16) | 8(14) | 29(12) |
| C(16) | 0.9812(17) | 0.8000(12) | 0.5156(10) | 39(10) | 97(15) | 59(13) | -5(11) | 17(10) | 23(11) |
| C(17) | 0.8423(21) | 0.8244(13) | 0.5150(7) | 84(14) | 115(18) | 6(8) | 10(9) | -18(8) | -39(14) |
| V(2) | 0.1585(3) | 0.7196(2) | 0.7436(2) | 43(2) | 82(2) | 42(2) | -8(2) | 5(2) | 9(2) |
| A _s (3) | 0.1506(2) | 0.8389(1) | 0.7946(1) | 49(1) | 73(1) | 52(2) | -3(1) | -3(1) | -7(1) |
| A _s (4) | -0.0923(2) | 0.7395(1) | 0.7522(1) | 44(1) | 64(1) | 56(1) | -3(1) | 0(1) | -3(1) |
| O(4) | 0.4592(17) | 0.7562(14) | 0.7532(12) | 109(14) | 165(20) | 133(15) | -2(17) | 5(16) | -43(17) |
| O(5) | 0.1873(21) | 0.8087(12) | 0.6259(8) | 129(17) | 194(23) | 59(10) | 34(13) | 3(11) | 27(17) |
| O(6) | 0.1367(19) | 0.6566(11) | 0.8749(7) | 114(14) | 173(18) | 56(9) | 42(11) | 4(10) | 34(14) |
| C(18) | 0.3011(26) | 0.6241(19) | 0.7152(13) | 62(16) | 195(29) | 91(19) | -18(21) | -2(14) | 40(19) |
| C(19) | 0.1576(32) | 0.6045(16) | 0.7194(14) | 111(22) | 137(25) | 108(22) | -81(19) | 0(19) | 3(20) |
| C(20) | 0.0607(25) | 0.6251(14) | 0.6737(13) | 81(17) | 102(19) | 111(21) | -22(16) | -22(16) | 22(15) |
| C(21) | 0.3955(30) | 0.5853(15) | 0.7563(14) | 111(21) | 131(22) | 110(21) | -22(21) | -15(20) | 29(20) |
| C(22) | 0.3502(19) | 0.7378(18) | 0.7500(14) | 40(10) | 196(29) | 103(19) | -41(22) | -32(15) | -10(17) |
| C(23) | 0.1737(29) | 0.7695(16) | 0.6955(10) | 119(22) | 154(26) | 44(12) | 24(16) | -34(15) | 1(20) |
| C(24) | 0.1488(21) | 0.6788(11) | 0.8277(8) | 72(13) | 80(14) | 39(10) | 6(10) | -5(10) | -1(12) |
| C(25) | 0.2194(33) | 0.9240(13) | 0.7528(16) | 158(28) | 77(16) | 119(23) | 1(3)(18) | -52(23) | -18(18) |
| C(26) | 0.2500(24) | 0.8540(15) | 0.8748(12) | 69(15) | 133(22) | 79(17) | -9(16) | -22(13) | 12(15) |
| C(27) | -0.2115(21) | 0.7480(15) | 0.6776(9) | 55(12) | 153(22) | 46(12) | -6(14) | -21(10) | -10(16) |
| C(28) | -0.1948(23) | 0.6704(14) | 0.8004(15) | 67(15) | 111(19) | 135(13) | 45(19) | -13(17) | -44(15) |
| C(29) | -0.0317(19) | 0.8707(11) | 0.8102(8) | 53(12) | 84(14) | 41(11) | -3(10) | 8(10) | 12(11) |
| C(30) | -0.0517(24) | 0.9351(12) | 0.8398(8) | 81(16) | 83(16) | 81(16) | 2(13) | -36(13) | 35(14) |
| C(31) | -0.1906(32) | 0.9553(17) | 0.8627(12) | 160(32) | 141(27) | 62(16) | 18(17) | -10(20) | 73(25) |
| C(32) | -0.3011(29) | 0.9105(18) | 0.8345(16) | 75(18) | 144(28) | 115(24) | -12(21) | -21(17) | 50(19) |
| C(33) | -0.2714(22) | 0.8462(14) | 0.8067(11) | 62(13) | 108(18) | 77(17) | -14(15) | -17(13) | 38(13) |
| C(34) | -0.1340(18) | 0.8265(11) | 0.7911(10) | 42(10) | 95(14) | 72(13) | 45(13) | -41(11) | -24(11) |

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE UND BINDUNGSWINKEL MIT STANDARDARWEICHUNGEN VON $(\eta^3\text{-}3\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3$ diars

| Atome (Molekül 1) | Abstand (pm) | Atome (Molekül 2) | Abstand (pm) |
|---------------------------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| <i>(a) Vanadium—Arsen-Abstände</i> | | | |
| V(1)—As(1) | 248.6(3) | V(2)—As(3) | 251.1(4) |
| V(1)—As(2) | 252.4(3) | V(2)—As(4) | 251.4(3) |
| <i>(b) Arsen—Kohlenstoff-Abstände</i> | | | |
| As(1)—C(8) | 195.4(28) | As(3)—C(25) | 196.5(28) |
| As(1)—C(9) | 197.2(27) | As(3)—C(26) | 200.6(25) |
| As(1)—C(12) | 195.8(18) | As(3)—C(29) | 192.7(19) |
| As(2)—C(10) | 200.9(29) | As(4)—C(27) | 199.9(21) |
| As(2)—C(11) | 200.5(28) | As(4)—C(28) | 195.1(27) |
| As(2)—C(17) | 190.8(23) | As(4)—C(34) | 189.3(21) |
| <i>(c) Vanadium—Carbonyl-System</i> | | | |
| V(1)—C(5) | 195.4(24) | V(2)—C(22) | 192.9(20) |
| V(1)—C(6) | 198.9(24) | V(2)—C(23) | 193.3(24) |
| V(1)—C(7) | 186.5(29) | V(2)—C(24) | 196.9(19) |
| C(5)—O(1) | 113.0(29) | C(22)—O(4) | 113.4(26) |
| C(6)—O(2) | 112.7(28) | C(23)—O(5) | 113.7(29) |
| C(7)—O(3) | 113.6(32) | C(24)—O(6) | 110.8(25) |
| <i>(d) Vanadium—Allyl-System</i> | | | |
| V(1)—C(1) | 235.8(29) | V(2)—C(18) | 237.2(29) |
| V(1)—C(2) | 221.2(26) | V(2)—C(19) | 224.1(28) |
| V(1)—C(3) | 247.4(29) | V(2)—C(20) | 250.9(28) |
| C(1)—C(2) | 145(4) | C(18)—C(19) | 146(4) |
| C(1)—C(4) | 147(4) | C(18)—C(21) | 148(4) |
| C(2)—C(3) | 142(4) | C(19)—C(20) | 143(4) |
| <i>(e) Sonstige Abstände</i> | | | |
| C(12)—C(13) | 135(3) | C(29)—C(30) | 139(3) |
| C(12)—C(17) | 136(3) | C(29)—C(34) | 138(3) |
| C(13)—C(14) | 145(3) | C(30)—C(31) | 145(4) |
| C(14)—C(15) | 135(3) | C(31)—C(32) | 144(4) |
| C(15)—C(16) | 144(3) | C(32)—C(33) | 139(4) |
| C(16)—C(17) | 145(3) | C(33)—C(34) | 144(4) |
| Atome (Molekül 1) | Winkel ($^\circ$) | Atome (Molekül 2) | Winkel ($^\circ$) |
| <i>(a) Allyl-System</i> | | | |
| C(1)—C(2)—C(3) | 118.6(28) | C(18)—C(19)—C(20) | 122.5(26) |
| C(4)—C(1)—C(2) | 103.1(27) | C(21)—C(18)—C(19) | 116.5(26) |
| <i>b Vanadium—Allyl-System</i> | | | |
| V(1)—C(1)—C(2) | 66.1(15) | V(2)—C(18)—C(19) | 66.6(16) |
| V(1)—C(2)—C(1) | 77.0(17) | V(2)—C(19)—C(18) | 76.4(18) |
| V(1)—C(2)—C(3) | 82.9(19) | V(2)—C(19)—C(20) | 84.1(18) |
| V(1)—C(3)—C(2) | 62.5(16) | V(2)—C(20)—C(19) | 61.8(16) |
| V(1)—C(1)—C(4) | 125.2(24) | V(2)—C(18)—C(21) | 126.8(20) |
| C(1)—V(1)—C(2) | 36.9(11) | C(18)—V(2)—C(19) | 37.0(11) |
| C(1)—V(1)—C(3) | 61.3(10) | C(18)—V(2)—C(20) | 62.3(9) |
| C(2)—V(1)—C(3) | 34.6(11) | C(19)—V(2)—C(20) | 34.1(10) |
| <i>(c) Vanadium—Carbonyl-System</i> | | | |
| C(5)—V(1)—C(6) | 172.3(11) | C(22)—V(2)—C(23) | 84.2(13) |
| C(5)—V(1)—C(7) | 84.2(13) | C(22)—V(2)—C(24) | 93.0(11) |
| C(6)—V(1)—C(7) | 96.2(13) | C(23)—V(2)—C(24) | 173.6(10) |
| V(1)—C(5)—O(1) | 173.2(23) | V(2)—C(22)—O(4) | 172.3(27) |
| V(1)—C(6)—O(2) | 174.7(20) | V(2)—C(23)—O(5) | 170.4(24) |
| V(1)—C(7)—O(3) | 170.1(29) | V(2)—C(24)—O(6) | 176.5(20) |

(fortgesetzt)

TABELLE 2 (Fortsetzung)

| <i>(d) Diars-System</i> | | | |
|----------------------------|-----------|-------------------|-----------|
| As(1)—V(1)—As(2) | 78.7(1) | As(3)—V(2)—As(4) | 78.6(1) |
| V(1)—As(1)—C(8) | 120.5(8) | V(2)—As(3)—C(25) | 121.7(9) |
| V(1)—As(1)—C(9) | 119.6(10) | V(2)—As(3)—C(26) | 119.2(8) |
| V(1)—As(1)—C(12) | 114.0(5) | V(2)—As(3)—C(29) | 112.7(6) |
| V(1)—As(2)—C(10) | 120.8(8) | V(2)—As(4)—C(27) | 122.2(6) |
| V(1)—As(2)—C(11) | 119.1(9) | V(2)—As(4)—C(28) | 116.8(7) |
| V(1)—As(2)—C(17) | 111.0(6) | V(2)—As(4)—C(34) | 112.2(6) |
| C(8)—A(1)—C(9) | 97.0(12) | C(25)—As(3)—C(26) | 96.2(12) |
| C(10)—As(2)—C(11) | 101.8(12) | C(27)—As(4)—C(28) | 100.1(11) |
| As(2)—C(17)—C(12) | 122.2(16) | As(4)—C(34)—C(29) | 120.1(19) |
| As(1)—C(12)—C(17) | 114.0(14) | As(3)—C(29)—C(34) | 116.5(15) |
| As(1)—C(12)—C(13) | 119.0(15) | As(3)—C(29)—C(30) | 119.1(15) |
| As(2)—C(17)—C(16) | 119.9(16) | As(4)—C(34)—C(33) | 122.0(16) |
| C(12)—C(13)—C(14) | 116.1(20) | C(29)—C(30)—C(31) | 117.0(21) |
| C(13)—C(14)—C(15) | 119.4(22) | C(30)—C(31)—C(32) | 120.8(26) |
| C(14)—C(15)—C(16) | 123.0(20) | C(31)—C(32)—C(33) | 118.3(26) |
| C(15)—C(16)—C(17) | 116.7(18) | C(32)—C(33)—C(34) | 121.6(22) |
| C(16)—C(17)—C(12) | 117.8(20) | C(33)—C(34)—C(29) | 117.7(19) |
| C(17)—C(12)—C(13) | 125.0(19) | C(34)—C(29)—C(30) | 124.4(19) |
| <i>(e) Sonstige Winkel</i> | | | |
| As(1)—V(1)—C(5) | 87.5(6) | As(3)—V(2)—C(22) | 80.8(10) |
| As(1)—V(1)—C(6) | 89.7(6) | As(3)—V(2)—C(23) | 86.7(9) |
| As(1)—V(1)—C(7) | 159.8(11) | As(3)—V(2)—C(24) | 87.2(6) |
| As(2)—V(1)—C(5) | 86.6(8) | As(4)—V(2)—C(22) | 159.4(10) |
| As(2)—V(1)—C(6) | 85.9(8) | As(4)—V(2)—C(23) | 93.9(9) |
| As(2)—V(1)—C(7) | 82.5(11) | As(4)—V(2)—C(24) | 86.7(6) |

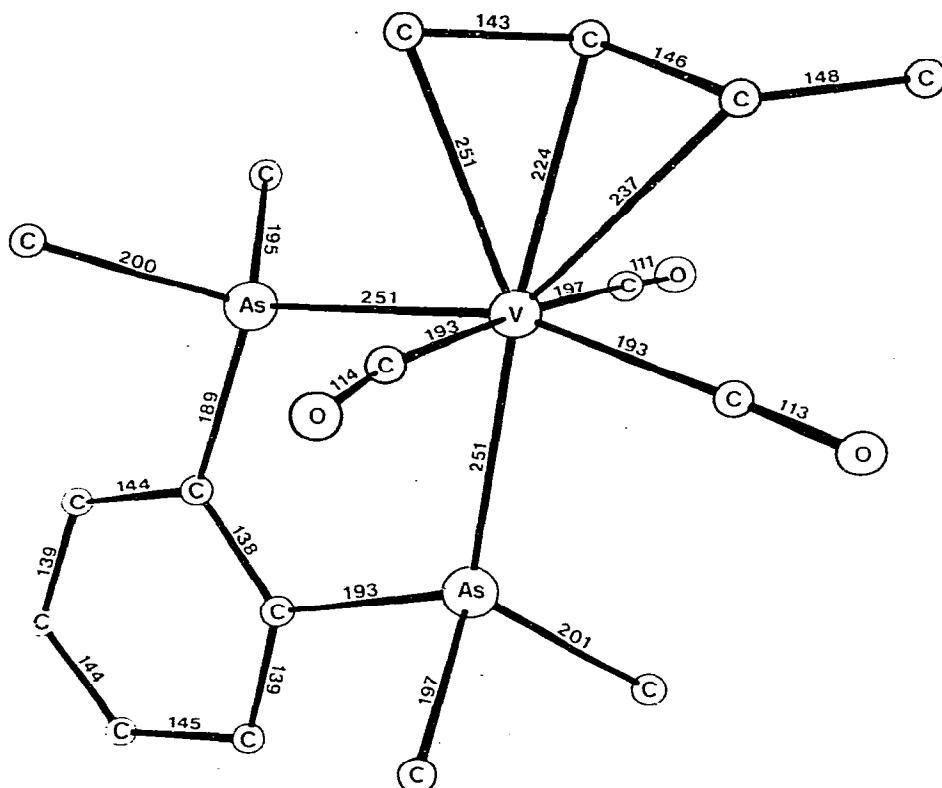


Fig. 3. Bindungsabstände (pm) von $(\eta^3\text{-}3\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3$ diars.

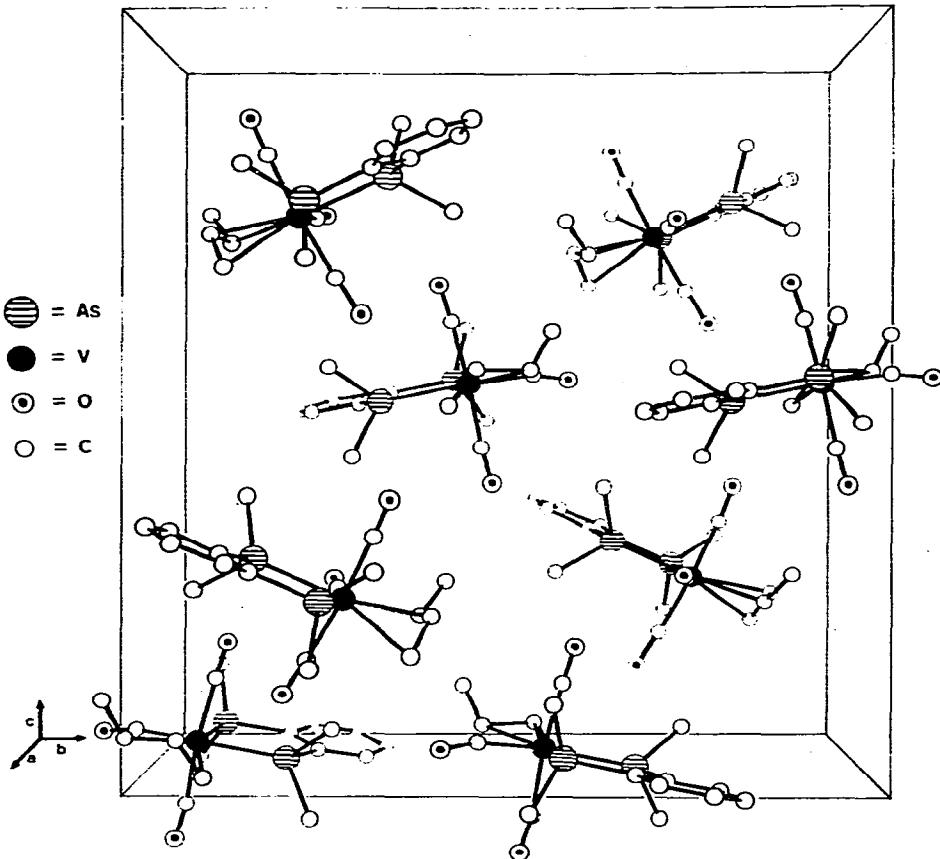


Fig. 4. Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $(\eta^3\text{-}3\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3$ diars.

Allyl-Liganden ist dieser Winkel deutlich kleiner [2,9], z.B. in I: 81.2° .

Die C—C—C—Allyl-Ebene schliesst mit der durch Vanadium und die drei CO-gruppen aufgespannten Ebene einen Winkel von 4.8° bzw. 6.1° ein, beide Ebenen sind also annähernd parallel. In Komplexen mit unsubstituierten Allyl-Liganden beträgt dieser Winkel ca. 15° [2,11,12].

Der substituierte Allyl-Ligand mit seinen vier C-Atomen ist nicht planar. Die Abweichungen von der Besten Ebene betragen bis zu 12.9 pm. Die CH_3 -Gruppe steht 42.4 (Molekül 1) bzw. 33.4 pm (Molekül 2) oberhalb der Allyl-Ebene und ist um 17.3° bzw. 14.6° vom Vanadium weggeneigt. Dieser Winkel kann in Allyl-Komplexen sehr unterschiedliche Werte annehmen. So zeigt die Methylgruppe in der 2-Position des Allyl-Liganden im $(\eta^3\text{-}2\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2\text{Rh}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$ [13] 12° aus der Allyl-Ebene weg vom Zentralatom, in $(\eta^3\text{-}2\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2\text{Ni}$ ist sie dagegen um 12° zum Metall hin geneigt [11].

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung eines rechnergesteuerten Einkristall-Diffraktometers und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel gedankt.

Literatur

- 1 U. Franke und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 153 (1978) 39.
- 2 M. Schneider und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 121 (1976) 189.
- 3 U. Franke und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 139 (1977) 305.
- 4 MULTAN 74, modifiziertes Programmsystem von G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, Acta Cryst., A27 (1971) 368.
- 5 SHEL 76, G. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge 1975.
- 6 M.G.B. Drew und J.D. Wilkins, J. Chem. Soc. Dalton, (1973) 2664.
- 7 R.R. Schrock, L.J. Guggenberger und A.D. English, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 903.
- 8 M.G.B. Drew, J. Organometal. Chem., 69 (1974) 271.
- 9 H.L. Clarke, J. Organometal. Chem., 80 (1974) 369.
- 10 M. McParthin und R. Mason, Chem. Commun., (1967) 16.
- 11 R. Uttech und H. Dietrich, Z. Krist., 122 (1965) 60.
- 12 R. Seip, Acta Chem. Scan., 26 (1972) 1966.
- 13 R. Marsh, J. Howard und R. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1973) 778.