

η^3 -ENYL-CARBONYL-VANADIUM-KOMPLEXE

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 27. Dezember 1979)

Summary

The preparation and properties of η^3 -cycloalkenylcarbonylvanadium complexes of the following types are reported: $(\eta^3\text{-enyl})\text{V}(\text{CO})_5$, $(\eta^3\text{-enyl})\text{V}(\text{CO})_4\text{PR}_3$ (R = Et, Ph) and $(\eta^3\text{-enyl})\text{V}(\text{CO})_3\text{L}_2$ (L_2 = dppe (1,2-bis(diphenylphosphino)ethane), dppm (bis(diphenylphosphino)methane), arphos (1-diphenylphosphino-2-diphenylarsinoethane); L = PPh_3).

Zusammenfassung

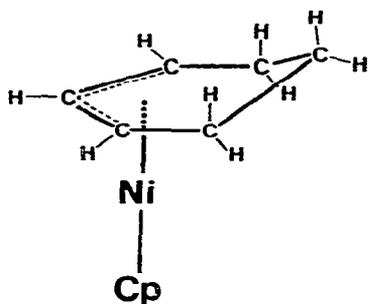
Es wird über Darstellung und Eigenschaften von η^3 -Cycloalkenyl-carbonylvanadium-Verbindungen der folgenden Typen berichtet: $(\eta^3\text{-enyl})\text{V}(\text{CO})_5$, $(\eta^3\text{-enyl})\text{V}(\text{CO})_4\text{PR}_3$ (R = Et, Ph) und $(\eta^3\text{-enyl})\text{V}(\text{CO})_3\text{L}_2$ (L_2 = dppe (1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan), dppm (Bis(diphenylphosphino)methan), arphos (1-Diphenylphosphino-2-diphenylarsinoethan); L = PPh_3).

Einleitung

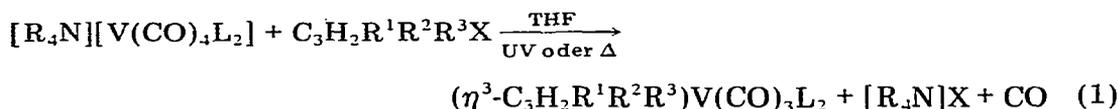
Kürzlich gelang uns die Darstellung von η^3 -Allyl-pentacarbonyl-vanadium-Komplexen durch UV-Bestrahlung von $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ mit Allylhalogeniden sowie von $\text{HV}(\text{CO})_6$ mit Dienen in Ether [1,2]. Phosphinsubstituierte Komplexe des Typs $(\eta^3\text{-Allyl})\text{V}(\text{CO})_4\text{PR}_3$ konnten durch Umsetzung der η^3 -Allyl-pentacarbonyl-vanadium-Komplexe mit PR_3 (R = Et, Ph) in Hexan oder Benzol erhalten werden.

Entsprechend den Reaktionsgleichungen 1 und 2 war ausserdem eine Reihe von η^3 -Allyl-tricarbonyl-vanadium-Komplexen mit zweizähligen Phosphin- und

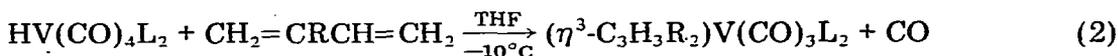
* Korrespondenzadresse

Fig. 1. $(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}$.

Arsin-Liganden zugänglich [3–6].



($\text{L}_2 = \text{dppm}, \text{dppe}, \text{dppp}, \text{arphos}, \text{diars}$; $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$)



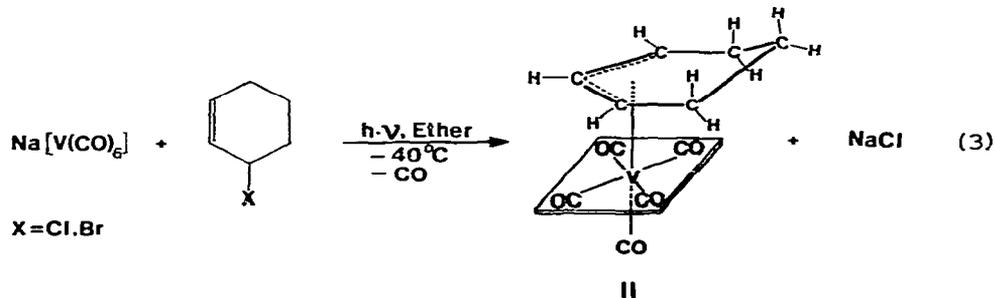
($\text{L}_2 = \text{dppm}, \text{arphos}$; $\text{R} = \text{CH}_3$)

Seit 1960 sind neben offenkettigen auch cyclische η^3 -Allyl-Liganden bekannt [7–11]. Den ersten bekannten η^3 -Enyl-Komplex (Fig. 1) erhielten Fischer und Werner bei der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Cyclopentadien [7]. Wir berichten nun über die Synthese von η^3 -Enyl-Komplexen des Vanadiums.

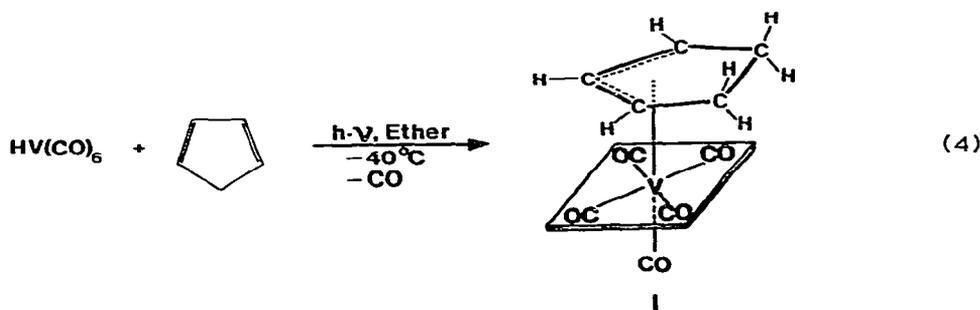
Darstellung

A. Unsubstituierte (η^3 -Enyl) $\text{V}(\text{CO})_5$ -Komplexe

Die zwei zur Darstellung von (η^3 -Allyl) $\text{V}(\text{CO})_5$ -Verbindungen erfolgreichen Reaktionswege [2] wurden auch zur Synthese von (η^3 -Enyl) $\text{V}(\text{CO})_5$ -Komplexen angewandt. Die Komplexe I–IV entstehen bei: 1. der Umsetzung von $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ mit 3-Halogencycloalkenen entsprechend Gl. 3, und 2. der Umsetzung $\text{HV}(\text{CO})_6$ mit 1,3-Cycloalkadienen entsprechend Gl. 4.



$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$



Folgende Liganden wurden nach Reaktionsweg 1 eingesetzt:

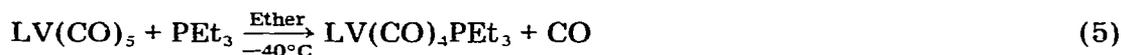
Ligand	η^3 -Enyl-Komplex
3-Chlorcyclopent-1-en	$(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_5$ (I)
3-Bromcyclohex-1-en	$(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_9)\text{V}(\text{CO})_5$ (II)
3-Chlorcyclohex-1-en	$(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_9)\text{V}(\text{CO})_5$ (II)
3-Bromcyclohept-1-en	$(\eta^3\text{-C}_7\text{H}_{11})\text{V}(\text{CO})_5$ (III)
3-Bromcyclooct-1-en	$(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})\text{V}(\text{CO})_5$ (IV)

$\text{HV}(\text{CO})_6$ reagierte mit Cyclopentadien, 1,3-Cyclohexadien und 1,3-Cyclooctadien zu I, II und IV.

Die rot bis violett gefärbten I–IV sind ausserordentlich thermolabil und luftempfindlich. Sie zersetzen sich bei Raumtemperatur und geringsten Sauerstoffspuren sofort und konnten daher nur spektroskopisch identifiziert werden. Wegen dieser Empfindlichkeit müssen alle Umsetzungen bei ca. -40°C durchgeführt werden. Bei höheren Temperaturen laufen unerwünschte Reaktionen ab, und es entstehen Zersetzungsprodukte oder Salze mit dem $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ -Anion und nicht näher untersuchtem Kation. Bestrahlt man $\text{HV}(\text{CO})_6$ mit Cyclopentadien bei Raumtemperatur, so entstehen $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{CO})_2][\text{V}(\text{CO})_6]$ ([12], 21% Ausbeute) und $\text{CpV}(\text{CO})_4$ ([13], 12% Ausbeute).

B. Monosubstituierte $(\eta^3\text{-Enyl})\text{V}(\text{CO})_4\text{PR}_3$ -Komplexe

I–IV reagieren wie $(\eta^3\text{-Allyl})\text{V}(\text{CO})_5$ -Komplexe mit Triethylphosphin in Pentan oder Ether bei -40°C unter Substitution nur einer CO-Gruppe (Gl. 5). Eine Zweitsubstitution wurde nicht beobachtet.



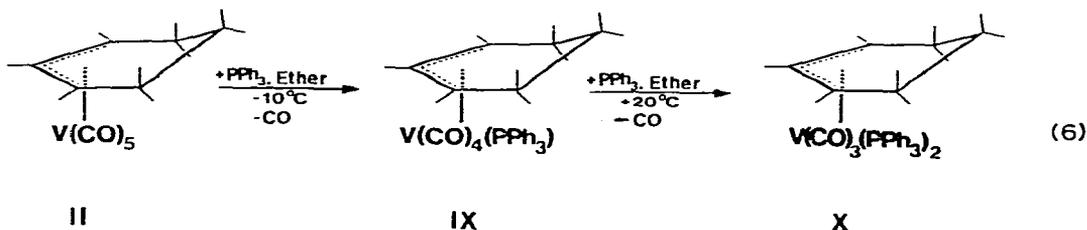
(V, L = $\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7$; VI, L = $\eta^3\text{-C}_6\text{H}_9$; VII, L = $\eta^3\text{-C}_7\text{H}_{11}$; VIII, L = $\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13}$)

V–VIII fielen nach Aufarbeitung der Reaktionslösungen als rotbraune Schmieran. Diese enthielten noch wenig Pet_3 , das nicht vollständig entfernt werden konnte. Die Komplexe sind deutlich stabiler als die unsubstituierten Ausgangsverbindungen; sie sind bei Raumtemperatur maximal einige Minuten haltbar und zersetzen sich an der Luft innerhalb weniger Sekunden.

C. Disubstituierte $(\eta^3\text{-Enyl})\text{V}(\text{CO})_3\text{L}_2$ -Komplexe

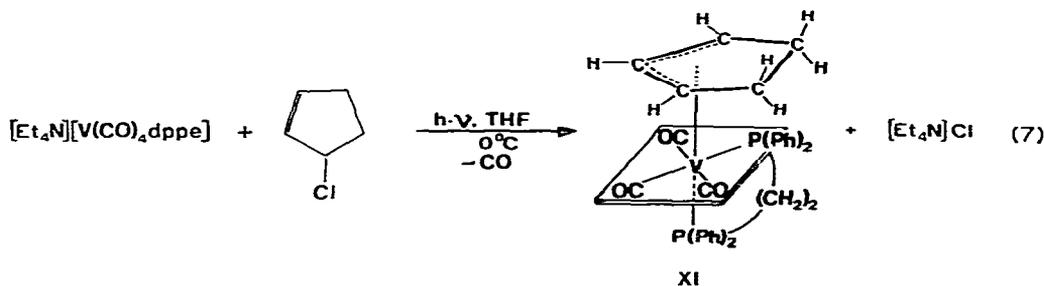
Das reaktionsträgere Triphenylphosphin reagierte bei -30 bis -10°C nur äusserst langsam mit I–IV. Bei I, III und IV war sogar nach zwei Tagen noch

unumgesetzte Ausgangssubstanz zu beobachten. Überraschenderweise verlief die Umsetzung von II rascher. Nach Beendigung der Monosubstitution (bei -10°C) wurde IX (Gl. 6) nicht isoliert, sondern mit einem Überschuss von PPh_3 auf Raumtemperatur erwärmt.

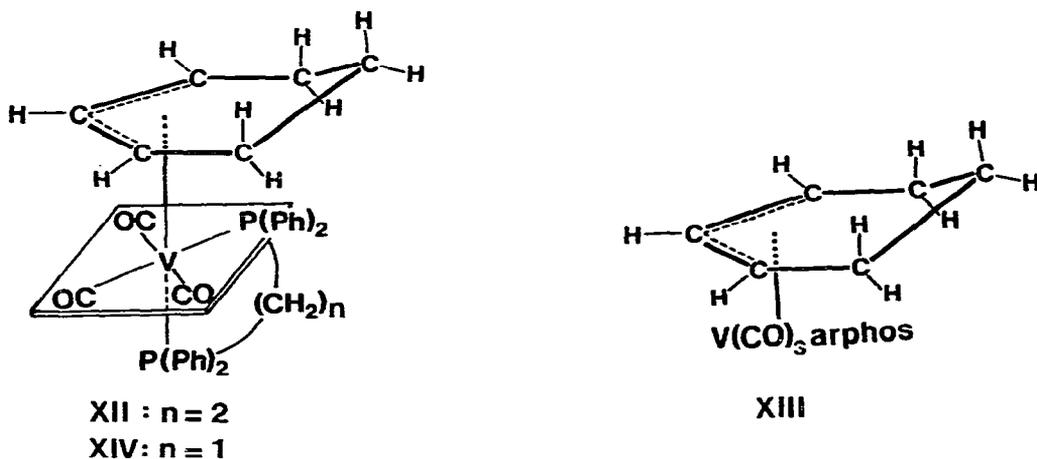


Nach einigen Stunden enthält die Lösung vorwiegend X. X ist das bisher einzige bekannte (η^3 -Allyl)- oder (η^3 -Enyl) $\text{V}(\text{CO})_5$ -Derivat mit zwei monotertiären Phosphinliganden. Der durch die Disubstitution bedingte Stabilisierungseffekt ist beträchtlich. X ist bei Raumtemperatur unter Stickstoff Monate und an der Luft einige Stunden haltbar.

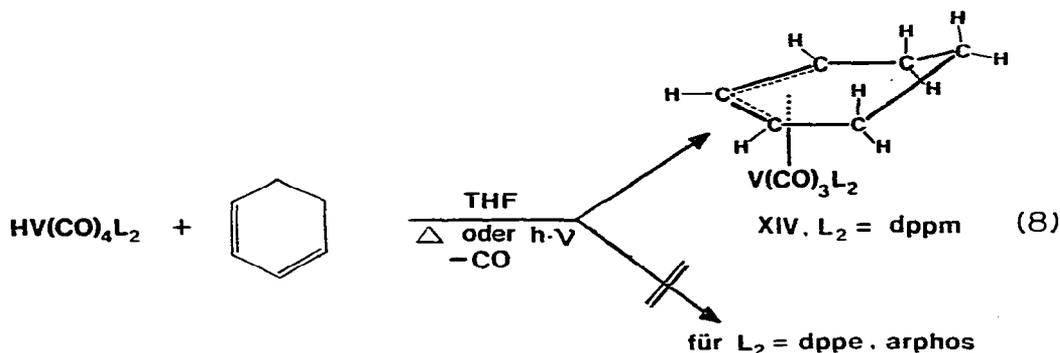
Der Stabilisierungseffekt ist besonders ausgeprägt bei Verwendung zweizähliger Phosphin- und Arsin-Liganden [3–6]. Bei der Reaktion von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}]$ mit 3-Chlorcyclopent-1-en und 3-Bromcyclohex-1-en (hier ohne UV-Bestrahlung, -20°C) entstehen XI und XII in geringen Ausbeuten entsprechend Gl. 7.



In beiden Fällen ist $\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}$ [3,14] das Hauptprodukt. Die rotbraunen, öligen Substanzmischungen werden durch fraktionierte Kristallisation aufgetrennt.



Die Ausbeute an XIII (zugänglich analog Gl. 7 aus $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{arphos}]$ und 3-Chlorcyclohex-1-en durch Bestrahlung bei -20°C) war nur geringfügig höher als bei XII, obwohl kein $\text{V}(\text{CO})_4\text{arphos}$ [4] nachweisbar war. Versuche zur Darstellung von XII und XIII entsprechend Gl. 8 scheiterten. In diesen Fällen konnten ausser $\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}$ bzw. $\text{V}(\text{CO})_4\text{arphos}$ keine CO-haltigen Produkte isoliert werden.



Wie erwartet verläuft dagegen die Umsetzung von $\text{HV}(\text{CO})_4\text{dpmm}$ mit 1,3-Cyclohexadien (-10°C , ohne UV-Bestrahlung). XIV wird beim Erwärmen auf Raumtemperatur ölig und zeigt Zersetzungserscheinungen; eine Reindarstellung gelang daher nicht.

Die Verbindungen XI–XIII sind wesentlich stabiler als die thermolabilen I–IX. Sie sind in kristalliner Form mässig luftstabil und zersetzen sich in Lösung rasch bei Anwesenheit von Sauerstoffspuren.

Experimentelles

Alle Operationen erfolgen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss. Bei den Photolysereaktionen wurde eine 150 Watt-UV-Hg-Hochdrucklampe verwendet. Die IR-Messungen der thermolabilen I–IX wurden in der Tieftemperatureinheit VLT-2RIIC der Firma Beckman, München, an dem IR-Spektralphotometer Typ 225 der Firma Perkin–Elmer bei -60 bis -10°C aufgenommen. Die übrigen IR-Messungen erfolgten an den Geräten PE 325 und PE 337 der Firma Perkin–Elmer (Tab. 1). Die eingesetzten Cycloalkadiene, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, dppe, arphos, dpmm und $[\text{Na}(\text{diglyme})_2][\text{V}(\text{CO})_6]$ wurden käuflich erworben und vor ihrer Verwendung gereinigt. $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ [2], $\text{HV}(\text{CO})_6$ [15], 3-Chlorcyclopent-1-en [18], 3-Chlorcyclohex-1-en [19], 3-Bromcyclohex-1-en, 3-Bromcyclohept-1-en, 3-Bromcyclooct-1-en [20–24], $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dpmm}]$ [16], $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}]$ [17] und $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{arphos}]$ [4] wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften dargestellt.

Darstellung der Komplexe I–IV

Die Darstellung von I–IV erfolgte nach den gleichen Verfahren. Stellvertretend sei hier die Synthese von I beschrieben. Alle Operationen wurden bei ca. -40°C durchgeführt.

(a) *Photochemische Reaktion von $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ mit 3-Chlorcyclopent-1-en (Reaktionsweg 1).* Eine Lösung von 150 mg (0.6 mmol) $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ in 50 ml

TABELLE 1

SCHWINGUNGSFREQUENZEN IM $\nu(\text{CO})$ -BEREICH

(m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, (sh) = Schulter)

Verbindung	Phase	Wellenzahl (cm^{-1})				
$(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_5$	(I) n-Pentan ^c	2055m	1992s	1972s	1928vs	
$(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_9)\text{V}(\text{CO})_5$	(II) n-Pentan ^c	2047m	1977s	1955s	1923vs	
$(\eta^3\text{-C}_7\text{H}_{11})\text{V}(\text{CO})_5$	(III) n-Pentan ^c	2044m	1979m	1948s	1917vs	
$(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})\text{V}(\text{CO})_5$	(IV) n-Pentan ^c	2043m	1975m	1948s	1910vs	
$(\eta^3\text{-2-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_5$	[2] n-Hexan	2055m	1970s	1950s	1925vs	
$(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_4\text{PEt}_3$	(V) n-Pentan ^d	1998m	1918s	1890s	1872vs	
$(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_9)\text{V}(\text{CO})_4\text{PEt}_3$	(VI) n-Pentan ^d	2000m	1930s	1880vs		
$(\eta^3\text{-C}_7\text{H}_{11})\text{V}(\text{CO})_4\text{PEt}_3$	(VII) n-Pentan ^d	1990m	1912m (sh)	1895s	1858vs	
$(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})\text{V}(\text{CO})_4\text{PEt}_3$	(VIII) n-Pentan ^d	1990m	1905s	1876s	1859vs	
$(\eta^3\text{-3-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_4\text{dppb}^a$	[6] THF-Hexan	1998m	1920m	1895m	1871vs	
$(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_9)\text{V}(\text{CO})_4\text{PPh}_3^b$	(IX) n-Pentan/Ether ^c	1996m	1925m	1872vs		
$(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_9)\text{V}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$	(X) KBr	1940s	1855s	1828vs		
$(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	(XI) Nujol	1930s	1840s (sh)	1820vs		
$(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_9)\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	(XII) KBr	1928s	1838s	1819vs		
$(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_9)\text{V}(\text{CO})_3\text{arphos}$	(XIII) KBr	1930s	1848s	1820vs		
$(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_9)\text{V}(\text{CO})_3\text{dppm}$	(XIV) THF/Hexan	1948m	1890m	1850vs		
$(\eta^3\text{-3-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	[3] KBr	1930m	1855m	1820s	1806vs	

^a dppb = 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan. ^b Nicht isoliert. ^c Bei -40°C . ^d Bei -10°C , sonst Raumtemperatur.

Ether wird mit 300 mg 3-Chlorcyclopent-1-en versetzt und 20 min lang bestrahlt. Die trübe, violettbraune Reaktionslösung wird zur Trockene eingedampft. Man nimmt I in 100 ml tiefgekühltem n-Pentan auf, filtriert erneut, dampft ein und trocknet ca. 2 Tage an der Hg-Diffusionspumpe. Nach vorsichtigem Umkristallisieren aus n-Pentan, gleichfalls bei -40°C , erhält man I in Form violettschwarzer Kristalle. Ausbeute: ca. 100 mg (0.38 mmol, 60%). Ausbeute an II aus 3-Chlorcyclohex-1-en: 53%, aus 3-Bromcyclohex-1-en: 38%; Ausbeute an III (Bestrahlungsdauer 45 min): 20%, an IV (60 min): 17%.

(b) Photochemische Reaktion von $\text{HV}(\text{CO})_6$ mit Cyclopentadien (Reaktionsweg 2). Eine aus 180 mg (0.73 mmol) $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ hergestellte Lösung von $\text{HV}(\text{CO})_6$ in 60 ml Ether wird mit 350 mg frisch destilliertem Cyclopentadien versetzt und 30 min lang bestrahlt. Nach Eindampfen der klaren, violetten Lösung trocknet man den Rückstand so lange bei 1 Torr, bis kein $\text{V}(\text{CO})_6$ mehr absublimiert. Ausbeute an I nach Umkristallisation aus n-Pentan: 70 mg (0.27 mmol; 37%). Ausbeuten an II (40 min Bestrahlungsdauer): 27%, an IV (45 min): 22%.

Eigenschaften: nadelförmige, violettschwarze, zerfliessliche Kristalle (I, II) bzw. rote Öle (III, IV); gut löslich in allen organischen Lösungsmitteln (in halogenierten Kohlenwasserstoffen unter rascher, in THF unter langsamer Zersetzung); extrem sauerstoffempfindlich; bei -40°C unter Stickstoff haltbar, bei Raumtemperatur zersetzen sich die Verbindungen sofort.

Darstellung der Komplexe V–VIII

Allgemeine Vorschrift. Man löst ca. 0.1 mmol der Verbindungen I–IV in 5 ml tiefgekühltem Pentan, gibt 250 mg Triethylphosphin hinzu und rührt zwei Stunden lang bei -40°C . Dabei verfärbt sich die Reaktionslösung von rot oder violett

nach gelbbraun. Nach Eindampfen bei -40°C und zweitägigem Trocknen der rotbraunen Schmiere bei -5°C (0.3 Torr) enthält die Substanz noch wenig Triethylphosphin, das nicht vollständig entfernt werden kann. V–VIII sind bei -5°C tagelang unzersetzt haltbar, bei Raumtemperatur dagegen nur wenige min. Bei Sauerstoffeinwirkung zersetzen sie sich sofort.

Reaktion von II mit Triphenylphosphin. Ca. 30 mg (0.11 mmol) II werden in tiefgekühltem Pentan gelöst, mit überschüssigem Triphenylphosphin in Ether versetzt und bei -10°C gerührt. Nach ca. 16 h enthält die Lösung fast ausschließlich das Monosubstitutionsprodukt IX. Im Verlauf einiger Stunden erwärmt man die Lösung allmählich auf Raumtemperatur und rührt noch einige Stunden. Die Lösung enthält nun das Disubstitutionsprodukt X, das nach dem Eindampfen mit Ether aufgenommen, mehrmals mit kaltem Hexan gewaschen und aus Ether/Hexan bei 20°C umkristallisiert wird. Ausbeute: 20 mg (30% d. Th.). Gef.: C, 71.83; H, 6.15. $\text{C}_{45}\text{H}_{39}\text{VP}_2\text{O}_3$ ber.: C, 72.97; H, 5.27%.

Eigenschaften: rote Kristalle, wenig löslich in Hexan, gut löslich in Ether, sehr gut löslich in THF und Benzol; bei Raumtemperatur unter Stickstoff Monate und an der Luft einige Stunden haltbar.

Darstellung von XI

1 g (1.45 mmol) $[\text{Et}_3\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}]$ wird in ca. 50 ml THF gelöst, mit 1 ml (11 mmol) 3-Chlorcyclopenten versetzt und 45 min lang bei 0°C bestrahlt. Die dunkelbraune Lösung wird eingedampft und der Rückstand zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen. Bei Zugabe von 50 ml Ether löst sich ein Teil mit roter Farbe. Im eingedampften Filtrat gelingt die Trennung der rotbraunen, öligen Mischung des Hauptproduktes $\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}$ und XI durch fraktionierte Kristallisation aus einer Ether/Hexan-Lösung (2/1) bei ca. 5°C . Innerhalb von 24 h scheiden sich wenige mg XI (Ausbeute $<1\%$) in orangeroten Kristallen ab. $\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}$ bleibt unter diesen Bedingungen in Lösung. Nach Waschen mit wenig kaltem Hexan und Trocknen liegt XI analysenrein vor. Gef.: C, 67.85; H, 4.74. $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{VP}_2\text{O}_3$ ber.: C, 67.98; H, 5.16%.

Eigenschaften: orangerote, quaderförmige Kristalle; Löslichkeitsverhalten ähnlich X, als Feststoff einige Tage luftstabil, in Lösung rasche Zersetzung an der Luft.

Die Bildung des störenden $\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}$ lässt sich durch Temperaturvariation nicht zurückdrängen; ohne Bestrahlung entsteht XI nicht, sondern ausschließlich $\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}$.

Darstellung von XII

Die Darstellung von XII erfolgt durch Rühren von 350 mg (0.5 mmol) $[\text{Et}_3\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}]$ mit 0.4 ml 3-Bromcyclohex-1-en in 40 ml THF bei -20°C . Nach ca. 2 h wird die braunrote Reaktionslösung filtriert und wie bei XI beschrieben aufgearbeitet. Das Hauptprodukt der Reaktion ist wiederum $\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}$ (Ausbeute 25%). Ausbeute an XII: 25 mg (0.04 mmol; 8%). Gef.: C, 69.0; H, 5.46; V, 8.0%. $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{VP}_2\text{O}_3$ ber.: C, 68.40; H, 5.37; V, 8.31%.

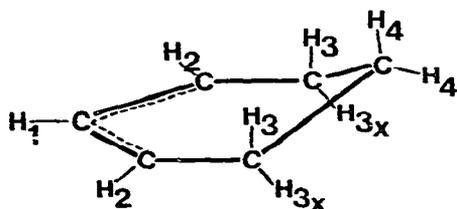
Eigenschaften: ähnlich XI.

Der Versuch, XII aus $\text{HV}(\text{CO})_4\text{dppe}$ und 1,3-Cyclohexadien (Gl. 8) darzustellen, führte nicht zum Erfolg. Analog zur Reaktion mit Isopren [5] entsteht dabei nur $\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}$.

Darstellung von XIII

Eine Lösung von 2.15 g (2.92 mmol) $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{arphos}]$ in ca. 200 ml THF wird auf -20°C abgekühlt, mit einer kalten Lösung von 3 ml 3-Chlorcyclohex-1-en in 30 ml THF versetzt und 2 h lang bestrahlt. Die rote Reaktionslösung wird filtriert, bei 0°C eingedampft, der Rückstand zweimal mit je 20 ml kaltem Hexan gewaschen und XIII mit Ether aufgenommen. Das tiefrote Filtrat wird mit Hexan versetzt und langsam eingeeengt. XIII fällt als dunkelrotes Pulver aus. Nach Umkristallisation aus THF/Hexan: 180 mg (0.27 mmol; 9.4%). Zers. $75-78^\circ\text{C}$. Gef.: C, 64.44; H, 4.77; V, 8.18; P, 4.71; As, 11.70. $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{VPAsO}_3$ ber.: C, 63.80; H, 5.01; V, 7.75; P, 4.71; As, 11.39%.

Eigenschaften: dunkelrote Kristalle, wenig löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen, mässig in Ether und Acetonitril, sehr gut in aromatischen Kohlenwasserstoffen, CH_2Cl_2 , Aceton und THF, unlöslich in Wasser; im kristallinen Zustand einige Stunden luftstabil, in Lösung nur wenige min. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (270 MHz, Lösungsmittel C_6D_6 , interner Stand TMS = 0 ppm):



H^1 : 5.68 ppm (Triplett, J_{12} 6.0 Hz, rel. Int. 1); H^2 : 2.18 ppm (Multipllett, rel. Int. 2); H^3 : 1.92 ppm (Multipllett, rel. Int. 2); H^4 : 1.36 ppm (Multipllett, rel. Int. 2); H^{3x} : 0.87 ppm (Multipllett, rel. Int. 2); Methylenprotonen des arphos-Liganden: 2.07 ppm (Multipllett, rel. Int. 4). Mit steigender Reaktionstemperatur sinkt die Ausbeute an XIII (z.B. bis 5°C : <1%).

Ohne Bestrahlung reagiert $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{arphos}]$ nicht mit 3-Chlorcyclohex-1-en. Bei der Umsetzung von $\text{HV}(\text{CO})_4\text{arphos}$ mit 1,3-Cyclohexadien (Gl. 8) entsteht lediglich $\text{V}(\text{CO})_4\text{arphos}$.

Darstellung von XIV

900 mg (1.64 mmol) $\text{HV}(\text{CO})_4\text{dppm}$ und 3 ml 1,3-Cyclohexadien werden in 150 ml THF zur Reaktion gebracht (Rühren bei -10°C , 2 h). Die tiefrote Reaktionslösung wird wegen der Zersetzlichkeit von XIV bei -20°C eingedampft, der braune ölige Rückstand mit Ether extrahiert, das Filtrat eingeeengt und mit Hexan versetzt. XIV fällt bei -20°C als orangerotes Pulver an (100 mg, 10% d. Th.) und wird beim Erwärmen auf Raumtemperatur ölig unter Zersetzungserscheinungen. Die auch im Festzustand sehr luftempfindliche Verbindung konnte nur IR-spektroskopisch charakterisiert werden.

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) 345.

- 3 U. Franke und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 121 (1976) 355.
- 4 U. Franke und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 153 (1978) 39.
- 5 U. Franke und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 152 (1978) C19.
- 6 U. Franke und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 172 (1979) 341.
- 7 E.O. Fischer und H. Werner, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 1423.
- 8 E.O. Fischer und H. Werner, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 695.
- 9 E.O. Fischer und H. Werner, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1075.
- 10 E.O. Fischer und K. Ulm, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2413.
- 11 R.B. King und M.N. Ackermann, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 637.
- 12 F. Calderazzo und S. Bacciarelli, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 721.
- 13 E.O. Fischer und W. Hafner, *Z. Naturforschung B*, 9 (1954) 503.
- 14 H. Behrens, H. Brandl und K. Lutz, *Z. Naturforschung B*, 22 (1967) 99.
- 15 W. Hieber, E. Winter und E. Schubert, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 3070.
- 16 D. Rehder, L. Dahlenburg und I. Müller, *J. Organometal. Chem.*, 122 (1976) 53.
- 17 A. Davison und J.E. Ellis, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 239.
- 18 R.B. Moffet, *Org. Synth. Collective Vol. IV*, Wiley-Interscience, New York, 1963, p. 238.
- 19 E. Berlande, *Bull. Soc. Chim.*, 9 (1942) 642.
- 20 K. Ziegler, *Ann.*, 551 (1942) 80.
- 21 C. Djerassi, *Chem. Ber.*, 43 (1948) 271.
- 22 L. Horner und E.H. Winkelmann, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 349.
- 23 A.C. Cope, Th.A. Liss und G.W. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 6289.
- 24 A.C. Cope und L.L. Estes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 1128.