

η^2 -ACYLCARBONYLVANADIUM-VERBINDUNGEN

JAN SCHIEMANN 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 6. Mai 1983)

Summary

Substituted vanadium carbonyl compounds with η^2 -bonded acyl ligands (η^2 -RCO)V(CO)₃ \hat{L}_2 (\hat{L}_2 = ditertiary phosphines or arsines: dppe, dppp, dppm, diars, arphos, dpase) have been prepared by photochemical reaction of [V(CO)₄ \hat{L}_2] with various substituted benzoyl chlorides and cyclopropanylcarbonyl chloride.

Effects of aromatic substituents and \hat{L}_2 upon the thermal stability of the η^2 -acylcarbonylvanium compounds are discussed. IR ν (CO) force constants and ⁵¹V NMR signals are linearly correlated with Hammett's σ constants of the aromatic substituents.

The preparation of V(CO)₂Cl(diars)₂ is described.

Zusammenfassung

Substituierte Vanadiumcarbonyl-Verbindungen mit η^2 -gebundenen Acylliganden (η^2 -RCO)V(CO)₃ \hat{L}_2 (\hat{L}_2 = ditertiäre Phosphine oder Arsine: dppe, dppp, dppm, diars, arphos, dpase) wurden durch photochemische Reaktion von [V(CO)₄ \hat{L}_2] mit verschiedenen substituierten Benzoylchloriden und Cyclopropancarbonylchlorid erhalten.

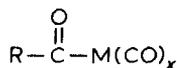
Die Effekte von aromatischen Substituenten und \hat{L}_2 auf die thermische Stabilität der η^2 -Acylcarbonylvanium-Verbindungen werden diskutiert. IR- ν (CO)-Kraftkonstanten und ⁵¹V-NMR-Resonanzen zeigen eine lineare Korrelation mit Hammett's σ -Konstanten der aromatischen Substituenten.

Die Darstellung von V(CO)₂Cl(diars)₂ wird beschrieben.

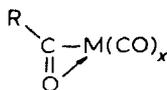
Einleitung

Bei Übergangsmetall-Acyl-Komplexen sind prinzipiell die beiden Strukturtypen Ia und Ib bekannt. Metalle der VI. bis VIII. Nebengruppe bilden bevorzugt

η^1 -(σ -)Acyl-Komplexe, z.B. (η^1 -CH₃CO)Mn(CO)₅.



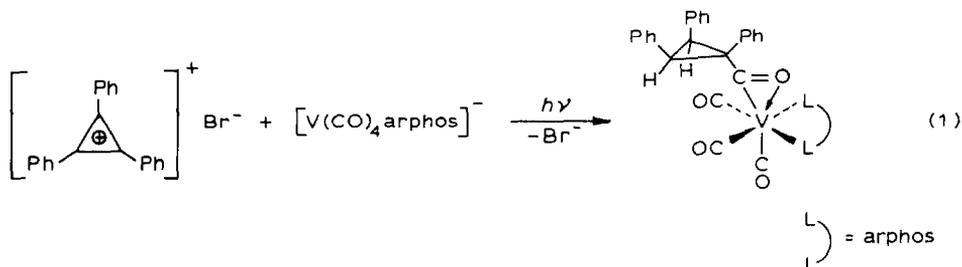
(I a)



(I b)

η^2 -(π -)Acyl-Verbindungen sind relativ selten und auch deshalb von Interesse, da sie als Zwischenstufe bei der CO-Insertionsreaktion an Metall-Alkyl- σ -Bindungen diskutiert werden [1]. Stabile Vertreter kennt man vor allem bei den Metallen der IV. Nebengruppe, z.B. (η^2 -CH₃CO)Ti(C₅H₅)₂Cl [2] oder (η^2 -CH₃CO)Zr(C₅H₅)₂CH₃ [3], jedoch gibt es auch Beispiele bei anderen Nebengruppen, wie (η^2 -RCO)Ru(CO)(PPh₃)₂Cl [4].

Vom Vanadiumcarbonyl abgeleitete Acyl-Komplexe sind noch kaum bekannt. Bei der Umsetzung von Triphenyl-cyclopropenylumbromid mit [V(CO)₄arphos]⁻ entdeckten wir früher einen ersten Vertreter des η^2 -Typs [5] (Gl. 1).

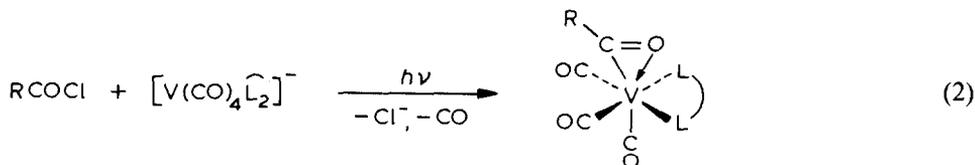


Systematische Untersuchungen an Acylcarbonylvandium-Verbindungen sind Gegenstand dieser Veröffentlichung.

Darstellung

Wir fanden, dass die photochemische Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit Carbonylvandaten einen allgemein anwendbaren Syntheseweg bietet (Gl. 2).

Bei Raumtemperatur entstehen stabile Verbindungen bei Verwendung substituierter Benzoylchloride sowie von Cyclopropancarbonsäurechlorid. Ausserdem werden chelatartig gebundene, ditertiäre Phosphine und Arsine zur Stabilisierung der Komplexe benötigt.



Mit den in Tab. 1 aufgeführten Acylhalogeniden (a bis l) und den substituierten Carbonylvandaten [V(CO)₄ $\widehat{\text{L}}_2$]⁻ ($\widehat{\text{L}}_2$ vgl. Tab. 1, 1 bis 6) wurden insgesamt 20 neue Komplexe (1a-1k, 2a-2d, 4b-4d, 5b-5c) isoliert.

Alle erhaltenen Verbindungen sind vom η^2 -Typ. Auch bei Änderungen in der Versuchsdurchführung wie z.B. Umsetzungen ohne Bestrahlung konnten in keinem

TABELLE 1

Chelatliganden \hat{L}_2	Acylhalogenide ROCl
(1) 1,2-Bis(diphenylphosphino)-ethan = dppe	R =
(2) 1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan = dppp	a C_3H_5
(3) Bis(diphenylphosphino)-methan = dppm	b $4-(CH_3)_2NC_6H_4$
(4) <i>o</i> -Phenylen-bis(dimethylarsin) = diars	c $4-CH_3OC_6H_4$
(5) 1-Diphenylphosphino-2-diphenylarsinoethan = arphos	d $2-CH_3OC_6H_4$
(6) 1,2-Bis(diphenylarsino)-ethan = dpase	e $3-CH_3OC_6H_4$
	f C_6H_5
	g $4-ClC_6H_4$
	h $4-FC_6H_4$
	i $3-CH_3C_6H_4$
	j $2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2$
	k $3-(CH_3)_2NC_6H_4$
	l $4-NO_2C_6H_4$

Fall η^1 -Acyl-Komplexe nachgewiesen werden.

Die η^2 -Struktur wurde röntgenographisch anhand der Verbindungen **1f** und **4b** belegt [6]. In beiden Fällen liegen Benzolring und Vanadium-Acyl-System in einer Ebene. Damit ist eine optimale Delokalisierung des π -Elektronensystems gegeben. Wir führen hierauf die besondere Stabilität der η^2 -Acylkomplexe mit aromatischen Liganden zurück. Versuche mit dem aliphatischen Acylchlorid CH_3COCl ergaben nur Zersetzungsprodukte ($\hat{L}_2 = 1, 4$, Tab. 1). Für die Cyclopropylverbindung ($\eta^2-C_3Ph_3H_2CO$)V(CO)₃arphos [4] wurde röntgenographisch eine etwa senkrechte (71.1°) Anordnung des Dreirings zur VCO-Gruppe festgestellt. Zur Erklärung kann man die Wechselwirkung des unbesetzten Acyl- π -Orbitals mit einem geeigneten Walsh-Orbital (e') entlang der Ebene des Dreirings [7] heranziehen.

Ein besonderes Ziel unserer Arbeiten war die Untersuchung von Substituenteneffekten auf die Stabilität der η^2 -Komplexe. Hierzu wurden verschiedene substituierte

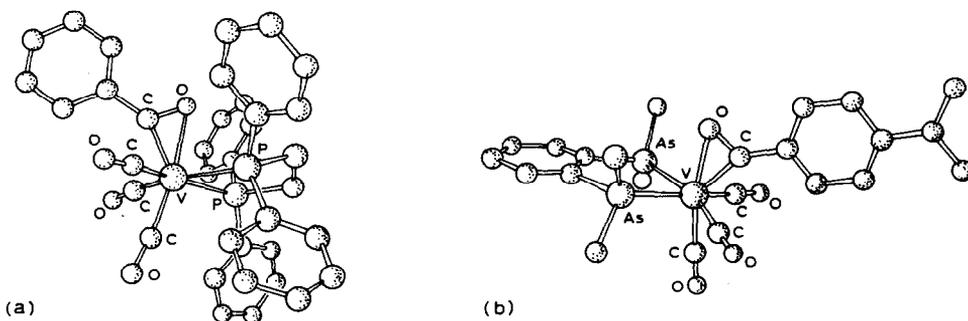
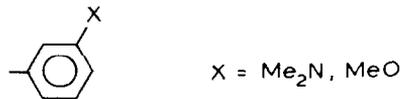
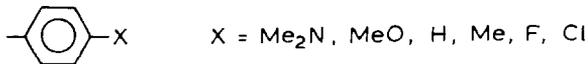


Fig. 1. (a) Struktur von **1f** (ohne H-Atome). (b) Struktur von **4b** (ohne H-Atome).

Benzoylgruppen (**b-l**, Tab. 1) untersucht nämlich mit R =

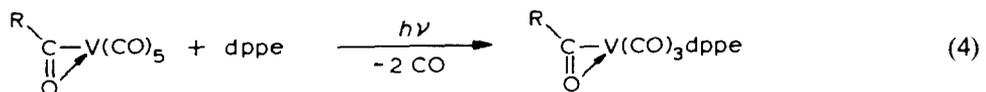
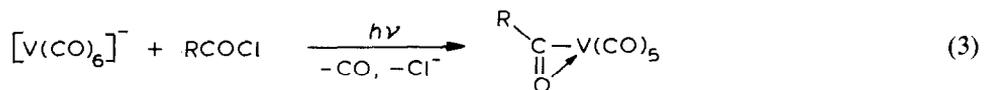


Andererseits haben auch die Chelatliganden \bar{L}_2 einen deutlichen Einfluss, der sich besonders durch ihre Basizität und die Grösse der gebildeten Chelat-Ringe äussert. Günstig wirkt sich die Bildung spannungsfreier Fünfringe (dppe, diars, arphos) in Zusammenhang mit hoher Basizität des Liganden aus. Daher sind Phosphine besser als Arsine geeignet.

Hieraus ergibt sich, dass mit dppe alle oben aufgeführten Benzoylderivate unter Einschluss von Cyclopropyl stabile Komplexe bilden. Mit dem Sechsring-Chelatliganden dppp wurden noch vier und mit den Arsinen diars bzw. arphos nur drei bzw. zwei Komplexe erhalten. Hierbei werden die elektronenreichen Benzoylderivate bevorzugt (4-Me₂N, 4-MeO, 2-MeO). Wie später noch aufgeführt, lässt sich der Einfluss der aromatischen Substituenten auf die Komplexstabilität auch IR- und NMR-spektroskopisch nachweisen.

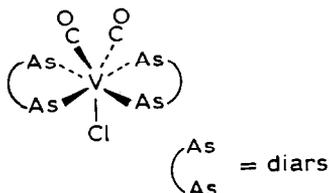
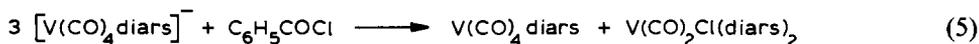
Bei keiner der von uns untersuchten Reaktionen gelang die Isolierung von η^2 -Acylvanadium-Verbindung ohne stabilisierende Chelat-Liganden. Auf die Existenz von $(\eta^2\text{-Acyl})\text{V}(\text{CO})_5$ -Komplexen bei tiefen Temperaturen lassen jedoch folgende Beobachtungen schliessen:

Die photochemische Umsetzung von $\text{V}(\text{CO})_6^-$ mit PhCOCl bei -78°C verläuft unter rascher Verfärbung von gelb nach rotviolett (Gl. 3). Bei anschliessender Zugabe von dppe und weiterer Bestrahlung lässt sich das thermostabile violette $(\eta^2\text{-PhCO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$ isolieren (Gl. 4).



Wie schon erwähnt, verlaufen Umsetzungen mit aliphatischen oder olefinischen Säurechloriden stets unter Zersetzung. Ausgehend von $[\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}]^-$ entsteht u.a. das bereits in der Literatur [8] beschriebene paramagnetische $\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}$. Dementsprechend beobachtet man bei der Reaktion (Gl. 5) von $[\text{V}(\text{CO})_4\text{diars}]^-$ mit Acylhalogeniden bei elektronenarmen R-Gruppen (**e, f**, Tab. 1) das bisher in der

Literatur noch nicht beschriebene $V(CO)_4$ diars.

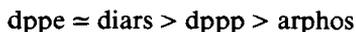


Ausserdem entsteht bei der Reaktion eine chlorhaltige Carbonylverbindung der Zusammensetzung $V(CO)_2Cl(\text{diars})_2$, deren Struktur spektroskopisch aufgeklärt wurde. Sie ist das erste bekannte Vanadiumcarbonylchlorid. Bisher sind nur die thermolabilen Iodide $V(CO)_4\hat{L}_2I$ ($\hat{L}_2 = \text{dppe}$, diars) beschrieben worden [9]. Auf Grund IR- und NMR-spektroskopischer Daten wird die folgende Struktur vorgeschlagen.

IR-Spektren

Tabelle 2 enthält die IR-Absorptionen im CO-Bereich ($1800\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$). Die Komplexe haben nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse C_s -Symmetrie mit facialer Position der CO-Gruppen. Man beobachtet im Bereich endständiger CO-Gruppen 3 Banden (Rassen $2A' + A''$), von denen jedoch meistens zwei zu einer breiten Bande verschmelzen.

Deutlich erkennbar ist der Einfluss sowohl der P(As)-Donorliganden als auch der Acylsubstituenten auf die Lage der CO-Absorptionsbanden. Substituenten mit grossem (+M)-Effekt in *o*- oder *p*-Stellung zur Acyl-Gruppe, wie Me_2N - oder MeO -bewirken eine langwellige Verschiebung der CO-Frequenz. In gleicher Weise wirkt ein Ansteigen der Donorstärke der Liganden, da sie gleichfalls die Ladungsdichte am Zentralatom erhöht. Man findet folgende Reihenfolge der Donorstärke:



Genauer als ein direkter Vergleich der Wellenzahlen ist ein Vergleich der Kraftkonstanten, die sich in der vereinfachten Form nach der Cotton-Kraihanzel-Methode berechnen lassen. In einer weiteren Vereinfachung erhält man für C_{3v} -Symmetrie:

$$\Lambda(A_1) = k + 2k_i \text{ und } \Lambda(E) = k - K_i \quad (\Lambda = \lambda/\mu_{CO})$$

Die Ergebnisse für die Streckkraftkonstante k und für die Wechselwirkungskraftkonstante k_i sind ebenfalls in Tab. 2 aufgeführt.

Eine Erhöhung der Elektronendichte am Zentralatom löst eine verstärkte Rückbindung in antibindende π^* -Orbitale der CO-Gruppen aus. Die C-O-Bindung wird dabei geschwächt, was sich in einer Verkleinerung der Kraftkonstanten k äussert.

Da die σ -Werte der Hammett-Beziehung [11] für *m*- und *p*-Phenylsubstituenten

TABELLE 2
 INFRAROT-WELLENZAHLEN UND KRAFTKONSTANTEN DER η^2 -ACYL-KOMPLEXE (m = mittel, s = sehr stark, ss = sehr stark, Sch = Schuler)

Verbindung	Phase	Wellenzahl (cm^{-1})		Kraftkonst. (N m^{-1})		Hammettkonst. σ
		CO-Bereich	RCO	k_i	k	
$(\text{C}_3\text{H}_5\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	KBr	1923s 1819ss	1541m			
	CH_2Cl_2	1932s 1825ss		54	1399	
$(\text{C}_3\text{H}_2\text{Ph}_3\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	KBr	1927s 1838s 1822s				
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	1916s 1825sSch 1817s	1518m			
$(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	KBr	1934s 1830ss		53	1406	0.0
	CH_2Cl_2	1919m 1830mSch 1819s	1520m			
$(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	KBr	1935s 1851sSch 1831s		53	1407	-0.07
	CH_2Cl_2	1917s 1818ss	1523m			
$(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	KBr	1935s 1830ss		53	1405	+0.11
	CH_2Cl_2	1920s 1825sSch 1809s	1521m			
$(2,4\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	KBr	1932s 1826ss		54	1401	-0.31
	CH_2Cl_2	1925s 1827ss	1540m			
$(4\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	KBr	1925s 1833ss		47	1404	
	CH_2Cl_2	1911s 1829m 1801s	1505m			
$(3\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	KBr	1925s 1820ss		53	1391	-1.70
	CH_2Cl_2	1981s 1820ss	1530m			
$(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	KBr	1933s 1830ss		52	1405	-0.21
	CH_2Cl_2	1917s 1928s 1812s	1523m			
$(3\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	KBr	1930s 1826ss		53	1399	-0.78
	CH_2Cl_2	1915s 1820ss	1533m			
$(3\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	KBr	1935s 1833ss		52	1409	+0.12
	CH_2Cl_2					

(2-CH ₃ OC ₆ H ₄ CO)V(CO) ₃ dppe	KBr	1923s 1837s 1826s	1540m	50	1407	
	CH ₂ Cl ₂	1931s 1833ss				
(C ₃ H ₅ CO)V(CO) ₃ dppp	KBr	1928s 1831s 1822s	1525m	53	1402	
	CH ₂ Cl ₂	1933s 1828s				
(4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ CO)V(CO) ₃ dppp	KBr	1918s 1845sSch 1820ss	1525m	48	1399	-1.70
	CH ₂ Cl ₂	1923s 1829ss				
(4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CO)V(CO) ₃ dppp	KBr	1922s 1825ss	1510m	49	1403	-0.78
	CH ₂ Cl ₂	1927s 1831ss				
(2-CH ₃ OC ₆ H ₄ CO)V(CO) ₃ dppp	KBr	1919s 1832s 1815s	1530m	49	1408	
	CH ₂ Cl ₂	1931s 1834ss				
(C ₃ H ₂ Ph ₃ CO)V(CO) ₃ arphos	KBr	1929s 1840s 1822s				
	THF	1936s 1856s 1829s				
(4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ CO)V(CO) ₃ arphos	KBr	1915s 1817ss	1521m	45	1384	-1.70
	CH ₂ Cl ₂	1911s 1821ss				
(4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CO)V(CO) ₃ arphos	KBr	1921s 1833s 1809s	1521m	54	1401	-0.78
	CH ₂ Cl ₂	1933s 1826ss				
(4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ CO)V(CO) ₃ diars	KBr	1919s 1830m 1811s	1530m	55	1390	-1.70
	CH ₂ Cl ₂	1927s 1818ss				
(4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CO)V(CO) ₃ diars	KBr	1925s 1843m 1811s	1525m	55	1390	-0.78
	CH ₂ Cl ₂	1927s 1818ss				
(2-CH ₃ OC ₆ H ₄ CO)V(CO) ₃ diars	KBr	1919s 1823ss	1540m	52	1406	
	CH ₂ Cl ₂	1934s 1831ss				

ebenfalls ein Mass für die π -Elektronendichte der an den Benzolkern gebundenen Reaktionszentren (Zentralatom) darstellen, bietet sich ein Vergleich der k - und σ -Werte an (vgl. Tab. 2). Hinreichend viele Beispiele liefern dabei die dppe-Komplexe. Man findet ein nahezu lineares Anwachsen der σ -Werte mit den Kraftkonstanten.

Die $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der η^2 -Acylgruppe zeigt sich durch eine verbreiterte Bande mittlerer Intensität, deren Lage ebenfalls in Tab. 2 angegeben ist. Ihre Zuordnung ist mitunter nicht eindeutig, da im Bereich von 1500 bis 1600 cm^{-1} auch andere Banden mittlerer Intensität, z.B. die P-Arylschwingungen auftreten. Die Verbreiterung der Bande ist ein Hinweis auf η^2 -Koordination [4]. Da die Wellenzahlen mit grösseren Fehlern behaftet sind erscheint eine Diskussion des Einflusses des Acyl-Restes R auf die Lage der Acyl-Schwingung nicht sinnvoll. Bei η^1 -Acyl-Verbindungen liegt die $\nu(\text{CO})$ -Schwingung i.a. um ca. 100–150 cm^{-1} höher.

^{51}V -NMR-Spektren

Anders als ^1H -NMR-Spektren sind bei den untersuchten Verbindungen die ^{51}V -Spektren aussagekräftiger. Allerdings sind die Signale durch das Kernquadrupolmoment stark verbreitert.

In Tab. 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die ^{51}V -Resonanzen liegen bei –930 bis –1080 ppm, bezogen auf VOCl_3 , und haben Halbwertsbreiten von 200 bis 600 Hz. Nur in vereinzelt Fällen sind angedeutete Multiplettstrukturen erkennbar, wie sie durch Kopplung mit den Phosphorliganden entstehen. Die V–P-Kopplung beträgt in diesen Fällen 170 bis 200 Hz, in Übereinstimmung mit anderen

TABELLE 3

^{51}V -NMR-SIGNALLAGEN DER η^2 -ACYL-KOMPLEXE (d = Dublett t = Triplet s = Singulett)

Verbindung	Signallage δ (ppm)	Kopplungskonstante J (Hz)	Halbwertsbreite $\Delta\nu/2$ (Hz)
$(\text{C}_3\text{H}_5\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	–1038	184 (t)	551
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	–1027	– ^a	499
$(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	–1019	– ^a	540
$(4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	–1009	– ^a	599
$(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	–1037	– ^a	708
$(2,4,6\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	–1028	– ^a	506
$(4\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	–1082	– ^a	540
$(3\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	–1037	– ^a	749
$(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	–1052	– ^a	542
$(3\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	–1022	169 (t)	483
$(2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$	–1031	– ^a	625
$(\text{C}_3\text{H}_5\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppp}$	–931	176 (t)	506
$(4\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppp}$	–978	– ^a	541
$(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppp}$	–950	– ^a	416
$(2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{dppp}$	–938	200 (t)	520
$(4\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{arphos}$	–1042	– ^a	500
$(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{arphos}$	–1016	171 (d)	451
$(4\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{diars}$	–1064	s	166
$(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{diars}$	–1032	s	229
$(2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO})\text{V}(\text{CO})_3\text{diars}$	–1026	s	208

^a Feinauflösung ist nicht mehr zu erkennen, stattdessen beobachtet man ein verbreitertes Signal.

V-P-Verbindungen [12]. Die Signale liegen mit σ -1000 bis -1100 ppm bei tieferem Feld als die der entsprechenden phosphin- und arsin-substituierten Carbonylvanadate $[\text{V}(\text{CO})_4\text{L}_2]^-$ und der Hydridocarbonyl-Komplexe $\text{HV}(\text{CO})_4\overset{\wedge}{\text{L}}_2$ [12], vergleichbar mit den Cyclopentadienyl-Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_2\overset{\wedge}{\text{L}}_2$. Sowohl bei den η^2 -Acyl-Komplexen als auch bei den $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ -Derivaten besitzt das Vanadium formal die Oxidationszahl +1 mit der Koordinationszahl 7.

Die chemische Verschiebung der η^2 -Acyl-Komplexe wird stark von den Substituenten R der Benzoyl-Liganden beeinflusst. Die Signallagen variieren bei den dppe-Komplexen um 90 ppm. Auch hier ergibt sich ein etwa linearer Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung und den σ -Werten nach Hammett (vgl. Tab. 2). Die chemische Verschiebung nimmt mit zunehmender Elektronenkonzentration am Acylrest (negative σ -Werte) ab. Einen parallelen Gang zeigen die diars-, arphos- und dppp-Komplexe, die allerdings nur mit je zwei Beispielen vertreten sind. Die beobachtete Reihenfolge reflektiert wiederum die Donorstärke dieser Liganden $\text{dppe} > \text{diars} > \text{arphos} > \text{dppp}$.

Bisher wurden kaum V-NMR-Untersuchungen mit dieser Zielsetzung unternommen. Herberhold und Trampisch [13] untersuchten einige $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{NO})_2\text{L}$ -Komplexe mit verschiedenen *p*-substituierten Pyridinen L. Der Substituenteneinfluss ist hier gering und bewirkt eine Verschiebung der ^{51}V -NMR-Resonanzen um maximal 12 ppm.

(Fortsetzung s. S. 190)

TABELLE 4

EINGESETZTE MENGEN UND AUSBEUTEN BEI DER SYNTHESE VON $(\text{RCO})\text{V}(\text{CO})_3\overset{\wedge}{\text{L}}_2$

Carbonylvanadat (g (mmol))	Säurechlorid (ml (mmol))	Ausbeute (g (mmol) % d.Th.)
1.4 (2.4) $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}]$	0.18 (2.1) $\text{C}_3\text{H}_5\text{COCl}$	0.15 (0.25) 12
2.0 (2.9) $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}]$	0.40 g (2.2) $4-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COCl}$	0.20 (0.29) 13
1.6 (2.3) $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}]$	0.26 (1.8) $4-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCl}$	0.18 (0.27) 15
1.4 (2.4) $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}]$	0.29 (2.0) $2-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCl}$	0.11 (0.16) 8
1.1 (1.8) $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}]$	0.22 (1.6) $3-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCl}$	0.07 (0.11) 7
1.6 (2.3) $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}]$	0.25 (2.2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	0.07 (0.11) 5
1.1 (1.8) $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}]$	0.20 (1.5) $4-\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COCl}$	0.06 (0.09) 6
0.9 (1.5) $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}]$	0.15 (1.2) $4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$	0.04 (0.06) 5
1.4 (2.4) $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}]$	0.34 (2.3) $2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCl}$	0.12 (0.18) 8
1.1 (1.8) $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}]$	0.14 (0.9) $3-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COCl}$	nicht rein erhalten
1.1 (1.8) $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}]$	0.20 (1.5) $4-\text{FC}_6\text{H}_4\text{COCl}$	0.12 (0.18) 12
0.9 (1.3) $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppp}]$	0.10 (1.1) $\text{C}_3\text{H}_5\text{COCl}$	0.07 (0.11) 10
1.5 (2.1) $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppp}]$	0.33 g (1.8) $4-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COCl}$	0.15 (0.22) 12
0.9 (1.3) $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppp}]$	0.15 (1.1) $4-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCl}$	0.09 (0.13) 12
2.1 (2.9) $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppp}]$	0.37 (2.6) $2-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCl}$	0.14 (0.21) 8
1.1 (1.9) $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{diars}]$	0.35 g (1.9) $4-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COCl}$	0.17 (0.29) 15
1.5 (2.5) $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{diars}]$	0.31 (2.2) $4-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCl}$	0.30 (0.54) 25
0.7 (1.2) $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{diars}]$	0.13 (0.9) $2-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCl}$	0.04 (0.07) 8
1.6 (2.2) $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{arphos}]$	0.29 (2.0) $4-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCl}$	0.10 (0.14) 7
1.6 (2.2) $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{arphos}]$	0.37 g (2.0) $4-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COCl}$	nicht rein erhalten

TABELLE 5
ANALYSEDATEN DER KOMPLEXE (RCO)V(CO)₃L₂

(RCO)V(CO) ₃ L ₂	Zers.-bereich (°C)	Summenformel	Molmasse (ber.)	Analysen (gef. (ber.) (%))					
				C	H	N	P	V	
L ₂ = dppe, R =									
C ₃ H ₅	134-138	C ₃₃ H ₂₉ O ₄ P ₂ V	602.50	63.84 (65.78)	5.10 (4.86)		9.43 (10.28)	8.10 (8.46)	
4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	184-186	C ₂₈ H ₃₄ NO ₄ P ₂ V	681.61	64.51 (66.96)	5.02 (5.04)	2.05 (2.06)			
4-CH ₃ OC ₆ H ₄	75-79	C ₃₇ H ₃₁ O ₅ P ₂ V	668.56	67.42 (66.47)	4.77 (4.64)		9.15 (9.28)	7.27 (7.63)	
2-CH ₃ OC ₆ H ₄	125-130	C ₃₇ H ₃₁ O ₅ P ₂ V	668.56	65.28 (66.47)	4.79 (4.64)				
3-CH ₃ OC ₆ H ₄	125-130	C ₃₇ H ₃₁ O ₅ P ₂ V	668.56	67.09 (66.47)	4.99 (4.64)				
C ₆ H ₅	83-85	C ₃₆ H ₂₉ O ₄ P ₂ V	638.53	70.65 (67.71)	5.19 (4.59)		7.50 (9.71)	10.7 (7.98)	
4-ClC ₆ H ₄	119-122	C ₃₆ H ₂₈ O ₄ ClP ₂ V	672.50	64.28 (64.24)	4.79 (4.16)				
4-FC ₆ H ₄	85-90	C ₃₆ H ₂₈ O ₄ FP ₂ V	656.52	66.16 (65.86)	4.66 (4.31)		9.57 (9.43)	6.89 (7.76)	
4-CH ₃ C ₆ H ₄	117-119	C ₃₇ H ₃₁ O ₄ P ₂ V	652.56	68.38 (68.10)	4.80 (4.99)				

2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	119-122	C ₃₉ H ₃₅ O ₄ P ₂ V	680.62	69.65 (68.82)	5.19 (5.19)	9.85 (9.10)
L ₂ = dpppp, R = C ₃ H ₅	120-122	C ₃₄ H ₃₁ O ₄ P ₂ V	616.53	67.37 (66.23)	4.06 (5.08)	
4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	105-108	C ₃₉ H ₃₆ NO ₄ P ₂ V	695.64	64.56 (67.33)	5.41 (5.23)	1.78 (2.01)
4-CH ₃ OC ₆ H ₄	85-92	C ₃₈ H ₃₃ O ₅ P ₂ V	682.59	67.34 (66.86)	4.81 (4.88)	
2-CH ₃ OC ₆ H ₄	70-72	C ₃₈ H ₃₃ O ₅ P ₂ V	682.59	64.51 (66.86)	5.54 (4.88)	8.09 (9.07)
L ₂ = diars, R = 4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	160-165	C ₂₂ H ₂₆ O ₄ As ₂ V	569.27	48.31 (46.41)	4.77 (4.61)	2.96 (2.46)
4-CH ₃ OC ₆ H ₄	130-137	C ₂₁ H ₂₃ O ₅ As ₂ V	556.22	45.37 (45.34)	4.37 (4.18)	8.71 (9.16)
2-CH ₃ OC ₆ H ₄	127-132	C ₂₁ H ₂₃ O ₅ As ₂ V	556.22	43.02 (45.34)	3.18 (4.18)	9.31 (9.16)
L ₂ = arphos, R = 4-CH ₃ OC ₆ H ₄	124-126	C ₃₇ H ₃₁ O ₅ AsPV	712.51	62.38 (62.37)	4.90 (4.39)	

Experimenteller Teil

Darstellungsmethoden

Alle Operationen erfolgten unter strengem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss. Die isolierten Verbindungen sind besonders in Lösung luft- und temperaturempfindlich.

Für die photochemischen Reaktionen stand eine kühlbare Spezialapparatur (Fa. Normag) mit einer UV-Hg-Hochdrucklampe (125 W) zur Verfügung. Das Reaktionsgefäß (Volumen ca. 200 ml) besitzt eine zentrale Öffnung für den Lampenkühleinsatz und zwei seitliche Anschlüsse für N₂-Zufuhr und einen Tropftrichter.

Aus [Na(diglyme)₂][V(CO)₆] (Strem Chem.Inc.) wird durch Umfällen [Et₄N][V(CO)₆] erhalten. Hieraus gewinnt man die substituierten Carbonylvanadate [V(CO)₄L₂] durch photochemische Umsetzung mit den Liganden L₂ [14–16].

Darstellung von (η²-RCO)V(CO)₃L₂

Die Umsetzung von [V(CO)₄L₂][−] mit Säurechlorid erfolgt mit den in Tab. 4 erhaltenen Mengen. Hierzu löst man 1–3 mmol der phosphinsubstituierten Carbonylvanadate [V(CO)₄L₂][−] in der Bestrahlungsapparatur bei ca. −78°C in 180 ml THF. Beim Zutropfen des Säurechlorids (etwa 10%iger Unterschuss, gelöst in 20 ml THF) innerhalb 15 min unter UV-Bestrahlung verfärbt sich die Reaktionslösung von hellrot bzw. orange nach violett bis violettrot. Nach beendetem Zutropfen wird noch ca. 15 min bestrahlt und dann die Lösung von Zersetzungsprodukten abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck bei 0°C nimmt man das Produkt in ca. 10 ml Toluol auf und chromatographiert an einer Kieselgel-Säule (Ø 3 cm, l 15 cm) mit Toluol. Die violettrote Fraktion enthält das Produkt, welches nach Abziehen des Lösungsmittels aus Toluol/Hexan in der Kälte umkristallisiert wird. Im festen Zustand sind die Verbindungen bei Kühlung längere Zeit haltbar; gelöst sind sie bei Raumtemperatur auch unter N₂-Schutz zersetzlich. Sie lösen sich kaum in Hexan, mässig in Ether und Toluol, gut in THF, CH₂Cl₂ und nicht in Wasser. Weitere Eigenschaften und analytische Daten sind in Tab. 5 aufgeführt.

Umsetzung von [Et₄N][V(CO)₄diars] mit Benzoylchlorid

Zu einer auf −78°C gekühlten Lösung von 2.55 g (4.4 mmol) [Et₄N][V(CO)₄diars] in 180 ml THF tropft man unter UV-Bestrahlung innerhalb 25 min 0.46 ml (4.0 mmol) Benzoylchlorid in 20 ml THF. Die zunächst orangerote Lösung verfärbt sich dabei dunkelrot. Nach Filtration der Lösung und Einengen bei 0°C extrahiert man das verbliebene Öl mit 50 ml Toluol, engt die filtrierte Lösung auf 20 ml ein, worauf V(CO)₂Cl(diars)₂ in roten Plättchen auskristallisiert (0.05 g, 0.07 mmol = 3.2% d.Th.). Nach weiterem Einengen der Mutterlauge auf 10 ml und Zugabe von 15 ml Hexan kristallisiert bei −30°C orangerotes V(CO)₄diars (0.12 g, 0.26 mmol = 6.5% d.Th.).

V(CO)₂Cl(diars)₂. Zers. 133–137°C. Analysen: gef.: C, 37.2; H, 4.5; As, 41.2; Cl, 4.2; V, 7.3. C₂₂H₃₂O₂As₄ClV (714.6) ber.: C, 36.95; H, 4.48; As, 41.98; Cl, 4.97; V, 7.14%.

Rote Kristalle, unlöslich in Hexan und Wasser, mässig löslich in Toluol und Ether, gut löslich in Aceton, CH₂Cl₂, THF und CH₃CN. ν(CO) 1820, 1760 cm^{−1} (KBr); 1830, 1763 cm^{−1} (CH₂Cl₂). ¹H-NMR: 7.6 ppm (m, 4H), 1.78 ppm (s, 12H), 1.60 ppm (s, 12H).

$V(CO)_4diars$. Zers. 65–68°C. Analysen: gef.: C, 35.4; H, 4.0. $C_{14}H_{16}O_4As_2V$ (449.1) ber.: C, 37.44; H, 3.60%.

Orangerote Kristalle, unlöslich in Hexan, löslich in Toluol und Ether, sehr gut löslich in Aceton, CH_2Cl_2 , THF und CH_3CN . $\nu(CO)$: 1982m, 1892m, 1865s, sh, 1855s, 1823m(KBr); 1990m, 1875vs (CH_2Cl_2).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Wir danken ferner dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen und Frau H. Effinger sowie Frl. U. Gralla für experimentelle Unterstützung.

Literatur

- 1 F. Calderazzo, *Angew. Chem.*, 89(1977)305.
- 2 G. Facchinetti, C. Floriani und H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977)2297.
- 3 G. Facchinetti, C. Floriani, F. Marchetti und S. Merlino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976)522.
- 4 R.R. Hitch, S.K. Gondal und C.T. Sears, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971)777.
- 5 U. Franke und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 165(1979)329.
- 6 J. Schiemann und E. Weiss, eingereicht.
- 7 M. Klessinger, *Elektronenstruktur organischer Moleküle*, 1982, Verlag Chemie, Weinheim (BRD).
- 8 H. Behrens und K. Lutz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 356(1968)225.
- 9 J.E. Ellis und P.A. Faltynek, *J. Organomet. Chem.*, 93(1975)205.
- 10 C.S. Kraihanzel und F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, 84(1962)4432.
- 11 Y. Okamoto und H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 80(1958)4979.
- 12 D. Rehder, *Bull. Magn. Res.*, 4(1982)1.
- 13 M. Herberhold und H. Trampisch, *Z. Naturforsch. B*, 37(1982)614.
- 14 D. Rehder, L. Dahlenburg und I. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 122(1976)53.
- 15 A. Davison und J.E. Ellis, *J. Organomet. Chem.*, 36(1972)131.
- 16 W.R.W. Rose, D. Rehder, H. Lüders und K.H. Theopold, *J. Organomet. Chem.*, 157(1978)311.