

*Journal of Organometallic Chemistry*, 411 (1991) 357–367  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21684

## Zur Reaktivität von Hydridocarbonylvanadium-Komplexen: Darstellung und Charakterisierung von Alkylvanadium- Komplexen, und die Molekülstruktur von *trans*- $[\text{V}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]^*$

Dieter Rehder <sup>\*</sup>, Frank Süßmilch, Wolfgang Pribsch und Michael Fornalczyk

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität, W-2000 Hamburg 13 (Deutschland)*

(Eingegangen den 17. Dezember 1990)

### Abstract

Various  $\sigma$ -alkylvanadium complexes of the general formula  $\text{RV}(\text{CO})_n\text{P}_m$  ( $n = 4, 3$ ;  $\text{p}_m$  is an  $m$ -dentate phosphine coordinating through  $(6 - n)$  P-functions) have been prepared by photo-reaction between the hydrido precursors  $\text{HV}(\text{CO})_n\text{P}_m$  and alkenes, and characterized by IR- and  $^{51}\text{V}$  NMR spectroscopy. The preparation of the new phosphines  $\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{}^i\text{Pr})_2$  and  ${}^i\text{PrP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$  is described. *trans*- $[\text{V}(\text{CO})_2(\text{dppe})_2]$  crystallizes in the space group  $P\bar{1}$  with the following cell parameters:  $a = 1012.1(9)$ ,  $b = 1012.9(6)$ ,  $c = 1224.7(9)$  pm,  $\alpha = 105.780(6)$ ,  $\beta = 102.601(7)^\circ$ .

### Zusammenfassung

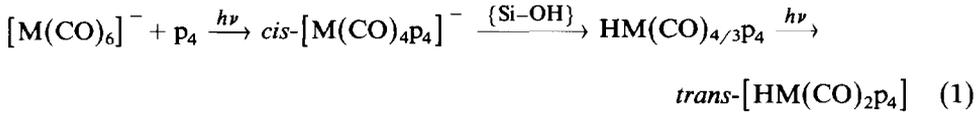
Verschiedene  $\sigma$ -Alkylkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{RV}(\text{CO})_n\text{P}_m$  ( $n = 4, 3$ ;  $\text{p}_m$  ist ein  $m$ -zähniges Phosphan, das über  $(6 - n)$  Phosphorfunktionen koordiniert) wurden durch photochemische Umsetzung zwischen den hydridischen Vorläufern  $\text{HV}(\text{CO})_n\text{P}_m$  und Alkenen dargestellt und durch IR- und  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Darstellung der neuen Phosphane  $\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{}^i\text{Pr})_2$  und  ${}^i\text{PrP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$  wird beschrieben. *trans*- $[\text{V}(\text{CO})_2(\text{dppe})_2]$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den folgenden Zellparametern:  $a = 1012.1(9)$ ,  $b = 1012,9(6)$ ,  $c = 1224.7(9)$  pm,  $\alpha = 105.780(6)$ ,  $\beta = 102.601(7)^\circ \text{C}$ .

### Einleitung

Siebenfach koordinierte Carbonylhydridokomplexe der Elemente der Vanadiumtriade der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{HM}(\text{CO})_n\text{P}_m$  ( $\text{p}_m$  ist ein als Stützligand fungierendes,  $m$ -zähniges Phosphan) entstehen besonders schonend und in sehr

\* Prof. Dr. E. Weiss zum 65. Geburtstag gewidmet.

guten Ausbeuten durch Ionenaustauschchromatographie der photochemisch problemlos zugänglichen, anionischen Vorläufer auf Kieselgel [1] z.B. gemäß Gl. 1:

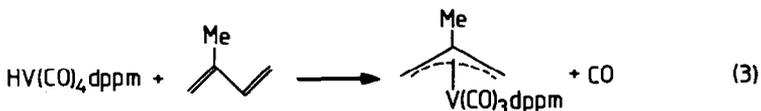
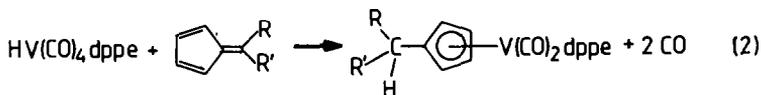


Derartige Komplexe wiederum sind Vorstufen in einer Reihe interessanter Folgereaktionen. Hierzu gehören, wie für  $\text{M} = \text{V}$  von Weiß und Mitarbeitern sowie von uns gezeigt wurde, Wasserstoffübertragungen auf (ungesättigte) organische Substrate. Beispiele sind die Umsetzung von Hydridovanadiumkomplexen mit Pentafulvenen zu ringsubstituierten Cyclopentadienylkomplexen [2] (Gl. 2), die Bildung von  $\eta^3$ -Allyl bzw.  $\eta^3$ -Enylkomplexen durch Bestrahlen der Hydridspezies in Gegenwart offenkettiger [3] bzw. cyclischer 1,3-Diene [4] (Gl. 3), und die Rückbildung anionischer Verbindungen in Gegenwart von Basen wie Triethylamin [1a] (Gl. 4). Zu dem zuletzt genannten Reaktionstyp gehört auch die Bildung von  $[\text{HOEt}_2][\text{V}(\text{CO})_6]$  bei der *in situ*-Erzeugung von  $\text{HV}(\text{CO})_6$  in Diethylether [5].

Wir haben nun gefunden, daß bei geeigneter Wahl des Stützphosphans Hydridokomplexe des Vanadiums in Umkehr der  $\beta$ -Eliminierung mit bestimmten Alkenen zu Alkylkomplexen zu reagieren vermögen. Über erste systematische Untersuchungen zu Alkylcarbonylvanadium-Komplexen, dargestellt durch Umsetzung von Carbonylvanadaten mit Alkylhalogeniden, haben wir kürzlich berichtet [6].

Bei den nun vorgestellten Reaktionen, die unter UV-Bestrahlung ablaufen, wird der Hydridokomplex zum Teil auch bis zur neutralen, Hydrid- und Alkyl-freien Spezies abgebaut. Mit der strukturellen Charakterisierung eines Vertreters dieser schon länger auf anderem Wege zugänglichen [7,8] Verbindungsklasse, nämlich des *trans*- $[\text{V}(\text{CO})_2(\text{dppe})_2]$  ( $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), können wir nun zeigen, daß diese Nebenreaktion eine, wenn auch untergeordnete, Rolle spielt.

Neben  $\text{dppe}$  haben wir bei unseren Reaktionen mit gutem Erfolg solche Stützphosphane eingesetzt, die (1) über drei  $\text{CH}_2$ -Gruppen verbrückte, alkylierte Phosphorfunktionen enthalten und/oder (2) über wenigstens einen sperrigen Rest am Phosphor verfügen. Im einzelnen fanden die folgenden Phosphane Verwendung:  $\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2$  ( $\text{dcype}$ ),  $\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{}^i\text{Pr})_2$  ( $\text{p}_2^*$ ),  $\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$  (Bis(dimethylphosphinopropyl)methylphosphan,  $\text{bdmpm}$ ),  ${}^i\text{PrP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$ -



$\text{Me}_2)_2$  ( $\text{p}_3^*$ ) und das "Dreibeinphosphan"  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$  (Tris(dimethylphosphinopropyl)phosphan, tdmp).

## Ergebnisse und Diskussion

### Hydridovanadium-Komplexe

Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der IR- (CO-Valenzschwingungsbereich)  $^1\text{H}$ -NMR-(Hydridbereich) und  $^{51}\text{V}$ -NMR-Daten.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sind aus Gründen, die im folgenden Abschnitt näher erläutert werden, in der Regel unspezifisch und aussagearm. Signalmuster und -lagen im IR und NMR entsprechen sonst denen schon früher publizierter Hydridokomplexe dieses Typs [1].

Erstmals haben wir nun aber auch für Hydridokomplexe  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren einer so guten Auflösung erhalten, daß Kopplungskonstanten  $^1J(^{31}\text{P}-^{51}\text{V})$  direkt zugänglich wurden (vergl. Fig. 2 im nächsten Abschnitt). Sie liegen mit Werten zwischen 140 und 180 Hz deutlich unter den  $J(\text{P},\text{V})$  vergleichbarer Alkylphosphan-komplexe vom Typ  $[\text{V}(\text{CO})_{6-n}(\text{PR}_3)_n]^-$  (um 210 Hz), aber im Bereich derer der Halbsandwichkomplexe  $\text{CpV}(\text{CO})_{4-n}(\text{PR}_3)_n$  [9]. Als diagnostisch sehr hilfreich bei der Indizierung von Isomeren desselben Substitutionsgrades erweisen sich neben dem Bandenmuster im IR ganz besonders die  $\delta(^{51}\text{V})$ -Werte. Während wir früher lediglich die Bildung der *meridionalen* Spezies des Typs  $\text{HV}(\text{CO})_3\text{p}_m$  beobachten konnten ( $3 \nu(\text{CO})$ ;  $\delta(^{51}\text{V})$  um  $-1580$  ppm), ist nun auch die Charakterisierung der *facialen* Produkte gelungen ( $2 \nu(\text{CO})$ ;  $\delta(^{51}\text{V})$  um  $-1000$  ppm). Wir führen sowohl die Beobachtung recht scharfer und damit aufgelöster Signale im  $^{51}\text{V}$  NMR als auch das Auftreten zweier geometrischer Isomere auf eine Stabilisierung der (wahrscheinlich) oktaedrischen Grundstruktur des  $\{\text{V}(\text{CO})_n\text{p}_m\}$  zurück, Stabilisierung im Sinne einer Unterdrückung der früher von uns festgestellten partiellen Gerüstflexibilität [1c-f] (s. hierzu Fig. 1), die eine rasche wechselseitige Umwandlung verschiedener Isomere im Sinne des in Fig. 1 gezeigten Prozesses hintanstellt. Der beträchtliche Unterschied (von fast 600 ppm) in der Abschirmung des  $^{51}\text{V}$ -Kernes in den Komplexen *mer/fac*- $[\text{HV}(\text{CO})_3\text{P}_3]$  kann auf der Basis qualitativ hergeleiteter [10] und in jüngerer Zeit von Juranić auch theoretisch begründeter [11]

Tabelle 1

IR- und NMR-Daten der Hydridokomplexe  $\text{HV}(\text{CO})_n\text{p}_m$

Komplex	$\nu(\text{CO})$	$\delta(^{51}\text{V})$ ( $J(\text{V},\text{P})$ ) <sup>a</sup>	$\delta(^1\text{H})$ <sup>b</sup> ( $J(\text{P},\text{H})$ ) <sup>a</sup>
$\text{HV}(\text{CO})_4\text{dppe}$	1990s 1878vs, br	-1690	-4.91 (t) (51)
$\text{HV}(\text{CO})_4\text{dcype}$	1975m 1880sh 1857vs 1811m	-1745	-5.52 (t) (25)
$\text{HV}(\text{CO})_4\text{P}_3^*$	1981s 1890sh 1865vs 1820m	-1704 (154)	-5.22 (dd) (18.5, 29.1)
$\text{HV}(\text{CO})_4\text{bdpm}$	1979m 1865s	-1728	nb
<i>mer</i> - $[\text{HV}(\text{CO})_3\text{bdpm}]$	1931w 1835s 1810vs	-1582	-5.61
<i>fac</i> - $[\text{HV}(\text{CO})_3\text{bdpm}]$	1917s 1780vs	-1017 (142)	nb
<i>mer</i> - $[\text{HV}(\text{CO})_3\text{P}_3^*]$	1911s 1820sh 1810vs	-1581 (180)	<sup>c</sup>
<i>fac</i> - $[\text{HV}(\text{CO})_3\text{P}_3^*]$	1900s 1778vs	-993 (142)	<sup>c</sup>
<i>mer</i> - $[\text{HV}(\text{CO})_3\text{tdmp}]$	1915m 1820sh 1805sh	-1579	-5.37 (q) (35)
<i>fac</i> - $[\text{HV}(\text{CO})_3\text{tdpm}]$	1903m 1780vs	-1011	nb

<sup>a</sup> Nicht aufgelöst, wenn ohne Angabe. <sup>b</sup> Die Moltiplett-Struktur ist in Klammern angegeben. nb = nicht beobachtet. <sup>c</sup> Breites, unstrukturiertes Signal.

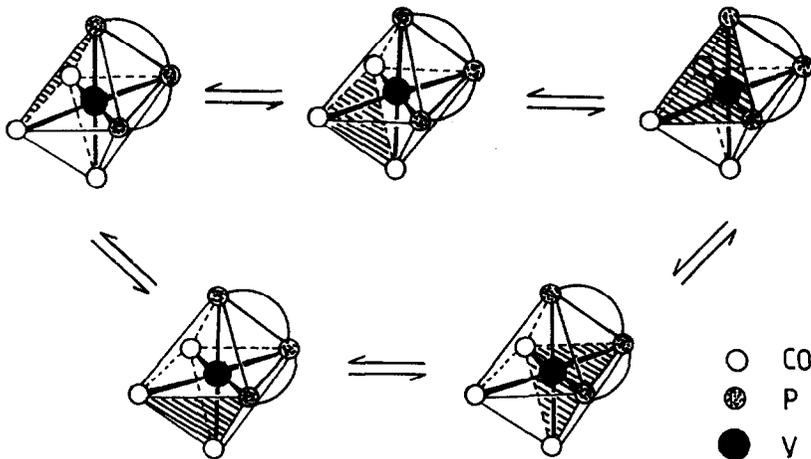
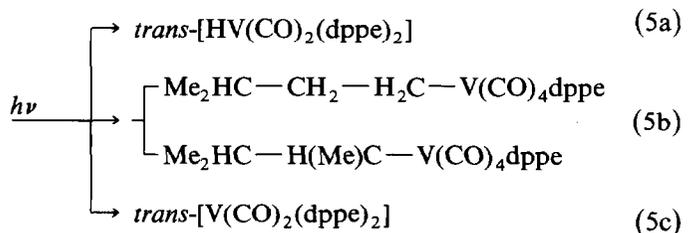


Fig. 1. Modell der für Hydridokomplexe  $HV(CO)_n P_m$  (hier:  $n, m = 3$ ; *faciale* Konfiguration) diskutierten eingeschränkten Gerüstflexibilität. Die schraffierten Oktaederflächen stellen "erlaubte" Positionen für den verkapenden Hydridliganden dar ("verboten" sind Positionen über solchen Flächen, deren Seite(n) vom Kohlenstoffrückrat des mehrzähligen Phosphans überspannt sind. Verg. z.B. Lit. [1f]).

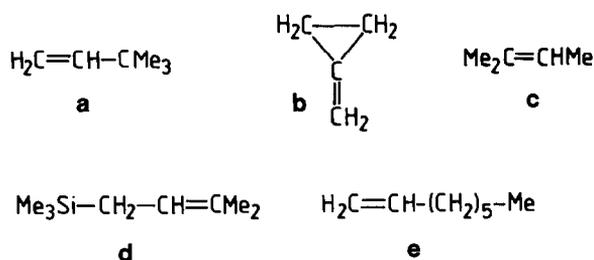
Unterschiede u.a. im HOMO-LUMO-Abstand der für Änderungen der Abschirmung relevanten MOs in diesen Komplexen mit idealisierter  $C_{2v}$ - bzw.  $C_{3v}$ -Symmetrie verstanden werden.

#### Alkylkomplexe

Komplexe der Zusammensetzung  $(Alkyl)V(CO)_n P_m$  ( $n = 4, m = 2$  und  $3$ ;  $n = 3, m = 3$  und  $4$ ) entstehen gemäß dem in Gl. 5 aufgeführten Beispiel bei der Bestrahlung der Hydridokomplexe  $HV(CO)_n P_m$  ( $n = 2, 3$ ) in THF in Gegenwart eines Alkens (Schema 1) in Ausbeuten um 80% neben wenig  $HV(CO)_2 P_m$  und  $V(CO)_2 P_m$  (zum Neutralkomplex siehe den folgenden Abschnitt). Die Reaktion 5b kann als eine Hydridübertragung auf einen der  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffe oder als Insertion des Alkens in die V-H-Bindung interpretiert werden. Spektroskopische Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.



Die V-H-Gruppierung ist gegenüber einem photolytischen Angriff recht stabil. So gehen die Komplexe  $HV(CO)_4 dppe$  und  $HV(CO)_3 bdpep$  ( $bdpep = PhP(CH_2-CH_2PPh_2)_2$ ) bei der UV-Bestrahlung unter Spaltung der V-CO und V-P-Bindungen und Neuorganisation zu CO-ärmeren Spezies, im wesentlichen in  $HV(CO)_2(dppe)_2$  und  $HV(CO)_2(bdpep)_2$  über [1e]. Ob die nach Gl. 5c als Nebenprodukt anfallenden Neutralkomplexe eine Folge homolytischer H-Ab-



Schema 1

spaltung sind oder sekundär durch  $\beta$ -Eliminierung eines bezüglich dieses Prozesses kinetisch labilen Intermediats oder CO-unterschüssigen Nebenproduktes entstehen [6], haben wir hier nicht untersucht.

Die Alkylkomplexe fallen in Form dunkelroter Lösungen bzw. schwarzroter, meist klebriger, an der Luft mehrere Stunden beständiger Komplexe an. Die Reaktion kann im IR-Spektrum durch das Auftreten des neuen CO-Bandenmusters (ca. 1925s, 1820vs, 1840sh für  $n = 4$ ; ca. 1840, 1750  $\text{cm}^{-1}$  für  $n = 3$ ) verfolgt werden. Die  $\nu(\text{CO})$  liegen damit bei deutlich kleineren Wellenzahlen als die der Hydridokomplexe (Tabelle 1) und auch der ebenfalls siebenfach koordinierten Carbonylhalogenokomplexe (z.B.  $\text{BrV}(\text{CO})_4\text{dppe}^*$ :  $\nu(\text{CO})$  1988w, 1852vs, 1870sh  $\text{cm}^{-1}$ ).

Im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum werden charakteristische neue Resonanzen zwischen  $-1040$  und  $-1880$  ppm beobachtet.  $\delta(^{51}\text{V})$ -Werte der Alkylkomplexe liegen damit im Bereich derer der *facialen* Tricarbonylhydridokomplexe; der  $^{51}\text{V}$ -Kern ist aber gegenüber den *meridionalen* Hydriden oder z.B.  $\text{BrV}(\text{CO})_4\text{dppe}$  ( $\delta = -1698$  ppm) erheblich entschirmt. Die Multiplizität der zumeist aufgelösten  $^{31}\text{P}$ - $^{51}\text{V}$ -Kopplung (Fig. 2) läßt auch hier wieder eine korrekte Zuordnung zum Substitutionsmuster zu. Meist tritt im Spektrum ein zweites, deutlich intensitätsschwächeres Signal auf. Wir ordnen dies, wie in Fig. 2 gezeigt, einem zweiten Isomer des Alkylkomplexes zu, in dem das *sekundäre* anstelle des sterisch begünstigten *primären* Kohlenstoffs an Vanadium koordiniert. Die Zunahme der Abschirmung des  $^{51}\text{V}$ -Kernes in der Reihe  $C_{\text{prim}} < C_{\text{sek}} < C_{\text{tert}}$  steht im Einklang mit Beobachtungen in der Reihe  $\text{RV}(\text{CO})_4\text{dppe}$  ( $\text{R} = \text{Me}, ^1\text{Pr}, ^t\text{Bu}$ ) [6].

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zeigen nur für nicht koordinierte Phosphorfunktionen scharfe Signale. Das ist der Fall für  $(\text{neohexyl})\text{V}(\text{CO})_4(\text{dcype})_2$ , in denen der Phosphanligand aus sterischen Gründen nur einzähnig koordiniert. Die Signale für koordinierte Phosphorfunktionen weisen die bekannte Koordinationsverschiebung zu tiefem Feld auf. Sie sind durch Wechselwirkung mit dem Quadrupolkern  $^{51}\text{V}$  (Kernspin =  $7/2$ ) stark verbreitert. In einigen Fällen zeigt das  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzsignal die für vollständige Kopplung typische Plateaustruktur; in solchen Fällen kann  $^1J(^{31}\text{P}-^{51}\text{V})$  aus der Gesamtbreite des Signals abgeschätzt werden (vergl. Tabelle 2). Meistens sind die Kerne  $^{51}\text{V}$  und  $^{31}\text{P}$  aber partiell relaxationsentkoppelt, sodaß lediglich ein unstrukturiertes, verbreitertes Lorentz-Signal beobachtet wird.

\* Der Bromokomplex kann durch Bestrahlen einer THF-Lösung aus  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ , Pyridiniumbromid und dppe dargestellt werden.

Tabelle 2

IR und NMR-Daten von Alkylvanadiumkomplexen  $\text{RV}(\text{CO})_n\text{P}_m$ 

Komplex <sup>a</sup>	$\nu(\text{CO})$	$\delta(^{51}\text{V})$ <sup>b</sup> ( $J(\text{V},\text{P})$ ) <sup>c</sup>	Sonstige Daten
<b>R = Neohexyl a</b>			
$n = 4^d, \text{p}_m = \text{dcype}$	1921s 1818vs 1835sh	-1076 { -1102 }	$\delta(^{31}\text{P})$ 41.1 (d) <sup>e</sup> , -2.2 (d) <sup>f</sup> $J(\text{PP})$ 37
$n = 4, \text{p}_m = \text{dppe}$	1930s 1825vs 1840sh	-1044, { -1077 }	$\delta(^{31}\text{P})$ 58 <sup>e</sup> , $W_{1/2}$ 1400 $J(\text{VP})$ <sup>g</sup> 180
$n = 4, \text{p}_m = \text{p}_2^*$	1928s 1815vs 1840sh	-1172(t) (137)	
$n = 3, \text{p}_m = \text{p}_2^*$		-988 (q) (142)	
$n = 3, \text{p}_m = \text{p}_3^*$	1839 1753	-988 (q) (141), -1024 (q), -1173 (q) (133)	
<b>R = Methylencyclopropyl b</b>			
$n = 4^d, \text{p}_m = \text{dcype}$	1920s 1818vs 1835sh	-1052, { -1068 }, -1082	$\delta(^{31}\text{P})$ 62.5 <sup>e</sup> , $W_{1/2}$ 1350 $J(\text{VP})$ <sup>g</sup> 170
<b>R = 2-Me-2-butyl c</b>			
$n = 4, \text{p}_m = \text{dppe}$	1930s 1828s 1845sh	-1062 (t), { -1077 (t) }	$\delta(^{31}\text{P})$ 57.5 <sup>e</sup> , $W_{1/2}$ 1500 $J(\text{VP})$ <sup>g</sup> 185
$n = 3, \text{p}_m = \text{bdmpm}$	1820m 1760sh 1724s	-1022 (q) (143)	
<b>R = 1-Me<sub>3</sub>Si-3-Me-2-butyl d</b>			
$n = 4, \text{p}_m = \text{dppe}$	1930s 1830s 1850sh	-1045	
<b>R = 1-Octyl e</b>			
$n = 4, \text{p}_m = \text{dppe}$	1925s 1830vs 1845sh	-1074, -1062	

<sup>a</sup> Die fett gesetzten Buchstaben beziehen sich auf Schema 1. <sup>b</sup> Angaben in geschweiften Klammern sind für Nebenprodukte. <sup>c</sup> Nicht aufgelöst, wenn ohne Angabe. <sup>d</sup> Der Komplex enthält zwei einzähnig gebundene dcype. <sup>e</sup> Koordinierter P. <sup>f</sup> Nicht-kordinierter P. <sup>g</sup> Aus der Halbwertsbreite abgeschätzt.

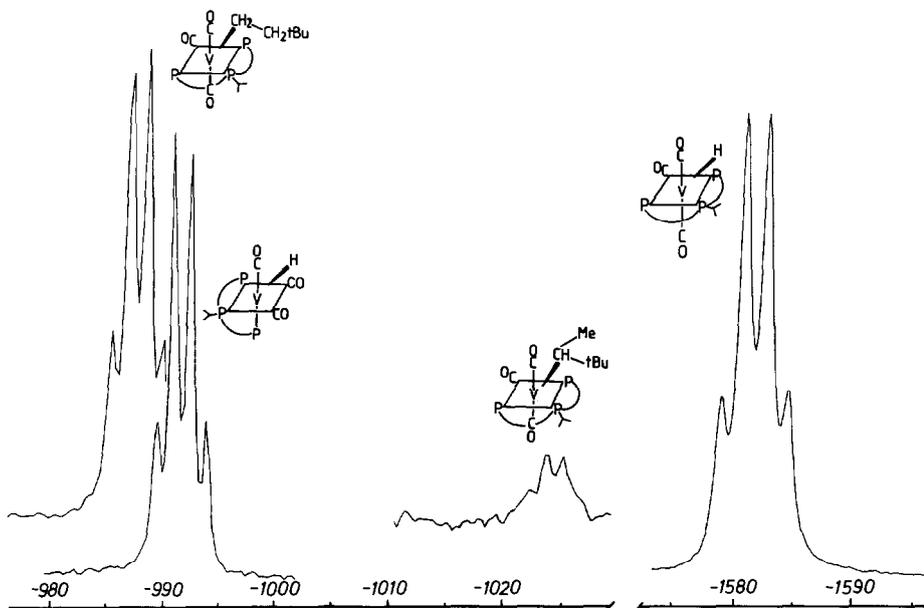


Fig. 2. 94.7 MHz  $^{51}\text{V}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektren der Komplexe *mer*- und *fac*- $[\text{HV}(\text{CO})_3\text{P}_3^*]$  sowie zweier Isomeren des (neoheptyl) $\text{V}(\text{CO})_3\text{P}_3^*$ .

Tabelle 3

Daten zur Strukturanalyse von *trans*-[V(CO)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>]

Empirische Formel	C <sub>54</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> V	$\mu$ , cm <sup>-1</sup>	34
Molmasse, g mol <sup>-1</sup>	873.86	Meßbereich, °	2.25 ≤ 2θ ≤ 76.5
Raumgruppe	P $\bar{1}$	Zahl der Reflexe	4521
a, pm	1012.1(9)	Reflexe mit	
b, pm	1012.9(6)	F <sub>o</sub>   > 4σ(F <sub>o</sub> )	4208
c, pm	1224.7(9)	verfeinerte Parameter	373
α, °	105.780(6)	R (Einheitswichtung)	0.0387
β, °	102.601(7)	Restelektronendichte, e Å <sup>-3</sup>	-0.38/0.36 (min./max)
Z	2		
V, pm <sup>3</sup>	1127 · 10 <sup>-6</sup>		
ρ <sub>her.</sub> , g cm <sup>-3</sup>	1.33		

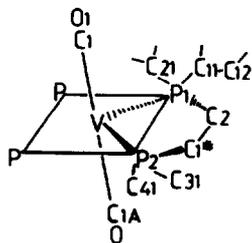
Tabelle 4

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) für *trans*-[V(CO)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>]

Abstände		Winkel	
V-P1	245.2(1)	P1-V-P2	81.97(2)
V-P2	246.6(1)	C1-V-P1	98.16(7)
V-C1	192.7(2)	C1-V-P2	94.05(7)
C1-O1	117.1(3)	O1-C1-V	177.04(20)
P1-C2	185.0(3)	V-P1-C2	106.42(8)
P1-C11	185.0(2)	V-P1-C11	126.36(7)
P1-C21	182.8(2)	V-P1-C21	116.82(8)
P2-C31	184.1(2)	V-P2-C1*	105.94(8)
P2-C41	183.9(2)	V-P2-C31	117.05(7)
P2-C1*	185.0(2)	V-P2-C41	126.44(9)
C2-C1*	152.7(3)	P1-C2-C1*	107.95(18)
		P1-C1*-C2	110.03(16)

*Kristall- und Molekülstruktur von trans*-[V(CO)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>]

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$ . Angaben zur Röntgenstrukturanalyse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Tabelle 4 enthält ausgewählte Bindungsabstände und -winkel, und Tabelle 5 fraktionelle Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren. In Schema 2 ist das Numerierungsschema abgebildet, und die Fig. 3, a und b, enthalten eine perspektivische Schakalzeichnung bzw. ein Raumerfüllungsmodell.

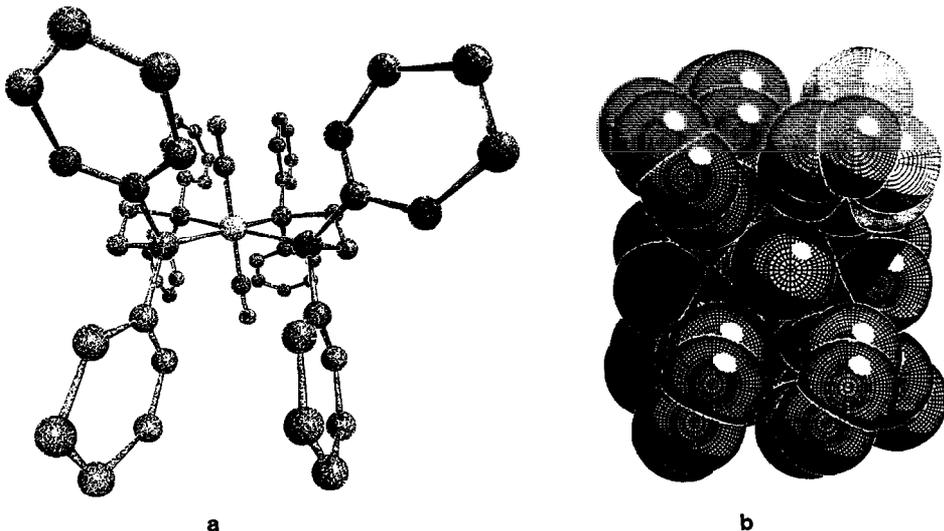


Schema 2

Tabelle 5

Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
V	0.00000(0)	0.00000(0)	0.00000(0)	0.0307(4)
P1	-0.22086(6)	-0.04777(6)	-0.15494(5)	0.0353(5)
P2	-0.16582(6)	-0.04123(6)	0.11624(5)	0.0365(5)
C1	0.0448(2)	0.2060(2)	0.0620(2)	0.041(2)
O1	0.0782(2)	0.3315(2)	0.1014(2)	0.057(2)
C1*	-0.3398(2)	-0.0453(3)	0.0258(2)	0.044(2)
C2	-0.3660(2)	-0.1324(3)	-0.1041(2)	0.043(2)
C11	-0.2942(2)	0.0880(2)	-0.2000(2)	0.041(2)
C12	-0.2417(3)	0.2308(3)	-0.1278(3)	0.051(2)
C13	-0.2926(3)	0.3355(3)	-0.1619(3)	0.065(3)
C14	-0.3948(3)	0.2975(3)	-0.2685(3)	0.074(3)
C15	-0.4515(3)	0.1553(4)	-0.3397(3)	0.069(3)
C16	-0.4013(3)	0.0510(3)	-0.3055(2)	0.054(3)
C21	-0.2451(2)	-0.1767(3)	-0.3003(2)	0.044(2)
C22	-0.1851(3)	-0.1303(3)	-0.3801(2)	0.062(3)
C23	-0.1965(4)	-0.2267(5)	-0.4895(3)	0.086(4)
C24	-0.2662(4)	-0.3702(5)	-0.5193(3)	0.081(4)
C25	-0.3225(4)	-0.4179(4)	-0.4407(3)	0.074(4)
C26	-0.3129(3)	-0.3233(3)	-0.3317(3)	0.059(3)
C31	-0.2035(2)	-0.2155(2)	0.1404(2)	0.041(2)
C32	-0.0892(3)	-0.2656(3)	0.1748(2)	0.058(3)
C33	-0.1092(3)	-0.4000(3)	0.1888(3)	0.072(3)
C34	-0.2440(3)	-0.4858(3)	0.1675(3)	0.064(3)
C35	-0.3576(3)	-0.4366(3)	0.1349(3)	0.063(3)
C36	-0.3382(3)	-0.3029(3)	0.1213(3)	0.055(3)
C41	-0.1618(2)	0.0827(3)	0.2588(2)	0.043(2)
C42	-0.1181(3)	0.2297(3)	0.2789(2)	0.059(3)
C43	-0.1195(4)	0.3274(3)	0.3819(3)	0.068(3)
C44	-0.1628(3)	0.2813(3)	0.4680(3)	0.068(3)
C45	-0.2051(4)	0.1364(4)	0.4496(3)	0.079(4)
C46	-0.2047(3)	0.0382(3)	0.3458(2)	0.066(3)

Fig. 3. Darstellungen des Moleküls  $trans$ -[V(CO)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>].

Die Grundstruktur ist die eines stark verzerrten Oktaeders mit den Chelat-Fünfringen in verdrehter Konfiguration. Die Abweichungen der Chelatbrücken-Kohlenstoffatome C2 und C1\* gegenüber der aus V, P1 und P2 gebildeten Ebene betragen  $-48.1(3)$  bzw.  $+33.2(3)$  pm. Gegenüber der Struktur des Komplexes *trans*-[V(CO)<sub>2</sub>(dmpe)<sub>2</sub>] [12] mit dem am Phosphor methylierten Diphosphan Me<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>, dmpe, weist unser Komplex Besonderheiten auf. Der augenfälligste Unterschied ist die schiefe Lage der Oktaederachse C1–V–C1A im dppe-Komplex: Die Winkel P1–V–C1 und P2–V–C1 betragen hier 98.2 und 94.1°, während sie im dmpe-Komplex praktisch rechte Winkel sind. Das Raumerfüllungsbild (Fig. 3, b) läßt erkennen, daß die Verzerrung wohl eine Folge der besonderen Anordnung der Phenylringe an den Phosphoratomen ist. Weiterhin sind im dppe-Komplex die V–P-Bindungen gegenüber denen im dmpe-Komplex um ca. 8 pm aufgeweitet, was auf die bekannte geringere  $\pi$ -Akzeptordonorfähigkeit von Phenylphosphanen im Vergleich zu Alkylphosphanen zurückgeführt werden mag.

## Experimenteller Teil

### Allgemeines

Alle Operationen wurden wegen der Luftempfindlichkeit von Ausgangssubstanzen und Endprodukten unter N<sub>2</sub> als Schutzgas und in absoluten Lösungsmitteln in Schlenk-Apparaturen aus Duranglas durchgeführt. Zur (externen) Bestrahlung diente eine Quecksilber-Hochdrucklampe Philips HPK 125 in wassergekühltem Quarzmantel. Die Lampe wurde während der Umsetzung in die unmittelbare Nähe des Reaktionsgefäßes gebracht. Für die Austauschchromatografie auf Kieselgel (Darstellung der Hydridokomplexe) fand eine Säule mit 6 cm Durchmesser und einer Füllhöhe von 10 cm Verwendung. Kieselgel (70–230 mesh ASTM; Merck) wurde durch zweistündiges Abpumpen am Vakuum und anschließendes Beladen mit N<sub>2</sub> vorbehandelt.

[Et<sub>4</sub>N][V(CO)<sub>6</sub>] wurde nach einem in der Literatur beschriebenen Normaldruckverfahren [13] synthetisiert. Die Phosphane wurden aus dem Handel bezogen (dppe, dcype), nach bekannten Methoden (bdmpm, tmp [14]) oder in Analogie hierzu (p<sub>2</sub><sup>\*</sup>, p<sub>3</sub><sup>\*</sup>; s.u.) dargestellt. Alkene wurden aus dem Handel bezogen. Nach Literaturvorschriften wurden auch HV(CO)<sub>4</sub>dppe [1a,b], HV(CO)<sub>4</sub>dcype und HV(CO)<sub>3</sub>bdmpm [6] dargestellt.

IR-Spektren wurden an etwa 0.02 M Lösungen in THF in 0.1 mm KBr-Küvetten gegen THF im Vergleichsstrahl erhalten. <sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P- und <sup>51</sup>V-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AM 360 Spektrometer in Toluol-*d*<sub>6</sub>, CD<sub>3</sub>CN oder THF/THF-*d*<sub>8</sub> 2/1 bei Raumtemperatur aufgenommen. Für die Kerne <sup>1</sup>H und <sup>31</sup>P wurden hierbei die üblichen Standardeinstellungen gewählt. Die <sup>31</sup>P und <sup>1</sup>H NMR-Spektren der neuen Phosphane wurden in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei Raumtemp. vermessen. Zur Aufnahme der <sup>51</sup>V-NMR-Spektren (in 10 mm Probenröhrchen) wurden die folgenden typischen Parameter gewählt: Sweepbreite 125 kHz, Zeitdomäne 8.2 K, Pulswinkel 60°, kein Relaxationsdelay, Linienbreitfaktor 15 Hz; Scanzahl 20 000. Alle Angaben von  $\delta(^{51}\text{V})$ -Werten erfolgen relativ zu VOCl<sub>3</sub>.

Die Röntgenstrukturanalyse wurde an einem Enraf Nonius CAD4-Einkristalldiffraktometer mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 154.18$  pm) durchgeführt. Geeignete Kristalle von *trans*-[V(CO)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] (Abmessungen 0.08 · 0.47 · 0.52 mm) wuchsen aus

einer Lösung eines Reaktionsansatzes zur Darstellung von (neohexyl)V(CO)<sub>4</sub>dppe (s.u.) in 3 ml CD<sub>3</sub>CN während eines Monat bei +2° C.

*Darstellung der Phosphane*  $Me_2PCH_2CH_2CH_2P(^iPr)_2$  ( $= p_2^*$ ),  $^iPrP(CH_2CH_2CH_2PMe_2)$  ( $= p_3^*$ )

Allyldiisopropylphosphan (Kp. 71° C/14 Torr) und Diallylisopropylphosphan (Kp. 73° C/11 Torr) wurden in Anlehnung an Lit. [14] aus Allylmagnesiumchlorid und Chlordiisopropylphosphan bzw. Dichlorisopropylphosphan mit 67 bzw. 75% Ausbeute hergestellt.

*Diisopropylphosphinopropyl dimethylphosphan* ( $p_2^*$ ). 5.01 g (80.9 mmol) Dimethylphosphan [15] und 3.46 g (21.9 mmol) Allyldiisopropylphosphan wurden in Gegenwart von 100 mg AINB 48 h bei -30° C unter Rühren bestrahlt. Nach Abziehen überschüssigen Dimethylphosphans und Abpumpen bei 50° C im Hochvak. wurden 3.89 g (17.7 mmol = 81%)  $p_2^*$  isoliert.  $\delta(^{31}P)$  -53.9 (-PMe<sub>2</sub>), +2.9 (-P(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>).  $\delta(^1H)$  0.84 (d, 2.6 Hz; Me), 1.02 (ddd, 7.1, 13.5, 16.4 Hz; <sup>i</sup>Pr), 1.30–1.65 (m; -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-).

*Bis(3-dimethylphosphinopropyl)isopropylphosphan* ( $p_3^*$ ).  $p_3^*$  wurde in der gleichen Weise ausgehend von 8.03 g (51.4 mmol) Diallylisopropylphosphan und 16.1 g (259 mmol) Dimethylphosphan mit einer Ausbeute von 82% hergestellt.  $\delta(^{31}P)$  -53.8 (PMe<sub>2</sub>), -15.9 (P<sup>i</sup>Pr).  $\delta(^1H)$  0.84 (d, 2.6 Hz, Me); 1.03 (dd, 7.0, 12.7 Hz, <sup>i</sup>Pr); 1.30–1.65 (m, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>).

*Darstellung der Hydridokomplexe*  $HV(CO)_n p_m$

$[Et_4N][V(CO)_4 p_3^*]$ . 0.35 g (1 mmol)  $[Et_4N][V(CO)_6]$  und 0.28 g (1 mmol)  $p_3^*$  wurden in 20 ml THF gelöst und unter Durchleiten eines schwachen N<sub>2</sub>-Stromes 3 h bestrahlt. Aus der orangeroten Lösung wurde unter Rühren mittels 20 ml n-Hexan *cis*- $[Et_4N][V(CO)_4 p_3^*]$  als rotes, viskoses Öl gefällt, das sich am Hochvakuum verfestigte. Die Verbindung repräsentiert zwei Isomere (bezüglich der Koordination des Phosphans), charakterisiert durch  $\delta(^{51}V)$  -1807 (t,  $J(VP)$  199 Hz) und -1810 (t, 199);  $\nu(CO)$  (THF): 1885m, 1775vs, 1760sh, 1740sh cm<sup>-1</sup>. Daneben liegen Beimengungen an  $[V(CO)_5 p_3^*]^-$  ( $\delta$  -1881 (201) und -1883 (208),  $\nu(CO)$  1956w, 1853m, 1808s) und *mer*- $[V(CO)_3 p_3^*]^-$  ( $\delta$  -1694 [Kopplung nicht aufgelöst],  $\nu(CO)$  1910w, 1814s, 1680s) vor.

Die anionischen Komplexe mit  $p_2^*$  und tdmp wurden in analoger Weise dargestellt. Auch hier erhält man Gemische aus Isomeren und Komplexen unterschiedlichen Substitutionsgrades: *cis*- $[Et_4N][V(CO)_4 p_2^*]$ :  $\delta$  -1804 (189);  $\nu(CO)$  1885s, 1785vs, 1755sh, 1725sh.  $[V(CO)_5 p_2^*]^-$ :  $\delta$  -1882 (208) und -1885 (208);  $\nu(CO)$  1955m, 1851s, 1805vs. *cis*- $[Et_4N][V(CO)_4 tdmp]$ :  $\delta$  -1805 (208) und -1803 (208);  $\nu(CO)$  1882m, 1775vs, 1755sh, 1740sh.  $[V(CO)_5 tdmp]^-$ :  $\delta$  -1882 (208);  $\nu(CO)$  1953w, 1851m, 1806s. *mer*- $[V(CO)_3 tdmp]^-$ :  $\delta$  -1690;  $\nu(CO)$  1905w, 1811s, 1680m.

$HV(CO)_3 p_3^*$ . 350 mg (0.61 mmol) des wie oben beschriebenen, im wesentlichen  $[Et_4N][V(CO)_4 p_3^*]$  enthaltenen Komplexgemisches wurden in 10 ml THF gelöst und auf Kieselgel aufgetragen. Durch Eluation mit 150 ml THF während 20 min wurde eine cognacfarbene Lösung erhalten, die nach Eindampfen ein rotes Öl aus  $HV(CO)_4 p_3^*$  und  $HV(CO)_3 p_3^*$  lieferte, daß sich nach dreitägigem Stehen bei Raumtemp. vollständig in den Tricarbonylkomplex umgewandelt hatte. In der auf der Säule verbleibenden, orangefarbenen Startzone können  $[V(CO)_6]^-$  und  $[V(CO)_5 p_3^*]^-$  identifiziert werden. Ausbeute an  $HV(CO)_3 p_3^*$  nach zweistündigem Trocknen am

Hochvak. 227 mg (0.55 mmol = 90%). Nach dem selben Verfahren wurden  $\text{HV}(\text{CO})_4\text{P}_2^*$  (Ausbeute 86%) und  $\text{HV}(\text{CO})_3\text{tdmp}$  (Ausbeute 85%) erhalten.

#### *Darstellung der Alkylkomplexe $\text{RV}(\text{CO})_n\text{P}_m$*

(*Neohexyl*) $\text{V}(\text{CO})_3\text{P}_3^*$ . 350 mg (0.84 mmol)  $\text{HV}(\text{CO})_3\text{P}_3^*$ , gelöst in 10 ml THF, wurden mit 1 g (11.9 mmol) Neohexen versetzt und 4 h unter Rühren bei Raumtemp. bestrahlt. Hierbei erfolgt Farbveränderung von cognac nach dunkelrot. Nach Filtration, Eindampfen und zweistündigem Trocknen am Hochvak. fiel der Neohexylkomplex als schwarzroter, klebriger Feststoff (zwei Isomere bezügl. C-Koordination) an. Ausbeute 343 mg (0.69 mmol = 82%).

Alle anderen Umsetzungen wurden in der selben Weise durchgeführt. Im Falle der Reaktion zwischen  $\text{HV}(\text{CO})_4\text{dppe}$  und Methylencyclopropan wurde bei  $-30^\circ\text{C}$  bestrahlt. Ausbeuten (%): (neohexyl) $\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}$  84, (neohexyl) $\text{V}(\text{CO})_4\text{dcype}$  82, (neohexyl) $\text{V}(\text{CO})_4\text{P}_2^*$  80, (2-Me-2-butyl) $\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}$  85, (1-Me<sub>3</sub>Si-3-Me-butyl) $\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}$  80, (cyclopropylmethyl) $\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}$  83, (octyl) $\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}$  81, (2-Me-2-butyl) $\text{V}(\text{CO})_3\text{bdmpm}$  80.

#### **Dank**

Dieses Vorhaben wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

#### **Literatur**

- 1 (a) U. Puttfarcken und D. Rehder, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) 321; (b) idem, *ibid.*, 185 (1980) 219; (c) D. Rehder und U. Puttfarcken, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 348; (d) K. Bachmann und D. Rehder, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 177; (e) D. Rehder, P. Oltmanns, M. Hoch, C. Weidemann und W. Pribsch, *ibid.*, 308 (1986) 19; (f) D. Rehder, M. Fornalczyk und P. Oltmanns, *ibid.*, 311 (1987) 207.
- 2 D. Wenke und D. Rehder, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) C43.
- 3 (a) M. Schneider und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 73 (1974) C7; (b) idem, *ibid.*, 121 (1976) 345.
- 4 U. Franke und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) 329.
- 5 F. Calderazzo, G. Pampaloni und D. Vitali, *Gazz. Chim. Ital.*, 111 (1981) 455.
- 6 F. Süßmilch, W. Glöckner und D. Rehder, *J. Organomet. Chem.*, 388 (1990) 95.
- 7 K. Ihmels und D. Rehder, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) C54.
- 8 J.E. Ellis, R.A. Faltynek, G.L. Rochfort, R.E. Stevens und G.A. Zank, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1082.
- 9 (a) D. Rehder, *Magn. Reson. Rev.*, 9 (1984) 125; (b) D. Rehder, *J. Magn. Reson.*, 38 (1980) 419.
- 10 D. Rehder, H.-Ch. Bechthold, A. Kececi, H. Schmidt und M. Siewing, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 631.
- 11 N. Juranić, *Coord. Chem. Rev.*, 96 (1989) 253.
- 12 F.J. Wells, G. Wilkinson, M. Motevalli und M.B. Hursthouse, *Polyhedron*, 6 (1987) 1351.
- 13 F. Calderazzo, U. Englert, G. Pampaloni, G. Pelizzi und R. Zamboni, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1865.
- 14 M. Antberg, C. Prengel und L. Dahlenburg, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 4170.
- 15 A. Trenkle und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 642.