

Diphosphane, Diarsane und Distibane als Liganden in Carbonylvanadium-Komplexen

Heinz Baumgarten, Heike Johannsen und Dieter Rehder*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 22. November 1978

Die photochemische Reaktion zwischen $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ bzw. $\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_4$ und den Diphosphanen P_2Me_4 und P_2Cy_4 (Cy = Cyclohexyl) führt zu einfach und zweifach substituierten, ein- und zweikernigen Komplexen. Isoliert wurden $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\{\text{V}(\text{CO})_5\}_2\mu\text{-P}_2\text{Me}_4]$, $\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_3\text{P}_2\text{Me}_4$, $cis\text{-}[\{\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-P}_2\text{Me}_4)_2]$, $\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_3\text{P}_2\text{Cy}_4$ und $cis\text{-}[\{\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-P}_2\text{Cy}_4)_2]$. Für die Existenz sechs weiterer Komplexe mit diesen Liganden und mit MePhP-PPhMe werden IR-, $^{51}\text{V-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopische Charakteristika geltend gemacht. As_2Ph_4 bildet die Komplexe $\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_3\text{As}_2\text{Ph}_4$, $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Ph}_4]$ und den Arsenidokomplex $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\{\text{V}(\text{CO})_4\}_2(\mu\text{-AsPh}_2)_2]$; Sb_2Ph_4 reagiert zu $\{\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_3\}_2\mu\text{-Sb}_2\text{Ph}_4$ und $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{Sb}_2\text{Ph}_4]$. Soweit die Liganden nur einzählig auftreten, erweisen sie sich als den Phosphiten vergleichbar stark, was auf Dreizentren- $\text{d}\pi$ -Elektronendelokalisierung zurückgeführt wird.

Diphosphanes, Diarsanes, and Distibanes as Ligands in Carbonylvanadium Complexes

The photo-induced CO substitution in $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ and $\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_4$ for P_2Me_4 and P_2Cy_4 (Cy = Cyclohexyl) yields the mono- and binuclear complexes $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\{\text{V}(\text{CO})_5\}_2\mu\text{-P}_2\text{Me}_4]$, $\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_3\text{P}_2\text{Me}_4$, $cis\text{-}[\{\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-P}_2\text{Me}_4)_2]$, $\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_3\text{P}_2\text{Cy}_4$, and $cis\text{-}[\{\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-P}_2\text{Cy}_4)_2]$. In addition, six complexes with these ligands and MePhP-PPhMe have been characterized on the basis of IR, $^{51}\text{V-NMR}$, and $^{31}\text{P-NMR}$ spectra. As_2Ph_4 reacts to form $\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_3\text{As}_2\text{Ph}_4$, $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Ph}_4]$, and the arsenido complex $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\{\text{V}(\text{CO})_4\}_2(\mu\text{-AsPh}_2)_2]$, while Sb_2Ph_4 forms $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{Sb}_2\text{Ph}_4]$ and $\{\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_3\}_2\mu\text{-Sb}_2\text{Ph}_4$. The ligand strength of the monoligating diphosphanes is comparable to that of phosphites, which is explained by three centre $\text{d}\pi$ electron delocalization.

Diphosphane und Diarsane können in Übergangsmetallcarbonylverbindungen unter thermischen oder photochemischen Bedingungen ein oder zwei CO-Gruppen substituieren und dabei einkernige und zweikernige (homo- und heteronukleare) Komplexe bilden. Typische Beispiele sind die Komplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Me}_4$ und $\{\text{M}(\text{CO})_5\}_2\mu\text{-P}_2\text{Me}_4$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}^{1)}$, $\{\text{Cr}(\text{CO})_4\}_2(\mu\text{-E}_2\text{Me}_4)_2$ ($\text{E} = \text{P}^{2)}$, $\text{As}^{3)}$ und $(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-P}_2\text{Me}_4)\eta^5\text{-CpMn}(\text{CO})_2^{2)}$. Die Reaktion kann aber auch unter Spaltung der P-P - bzw. As-As -Bindung zu phosphido- und arsenido-verbrückten Komplexen etwa der Art $(\text{CO})_4\text{M}(\mu\text{-PMe}_2)_2\text{M}'(\text{CO})_4$ ($\text{M, M}' = \text{Cr, Mo, W}^{1)}$ und $(\text{CO})_5\text{M}(\mu\text{-EMe}_2)\text{M}'(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr, W}; \text{M}' = \text{Mn, Re}; \text{E} = \text{As, P}^{4,5})$ führen. Die sich von Hexacarbonylvanadium herleitenden, aus $\text{V}(\text{CO})_6$ und HPR_2 zugänglichen Phosphidokomplexe $\{\text{V}(\text{CO})_4\}_2(\mu\text{-PR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{H und/oder Ph}$) wurden bereits 1964 von Hieber⁶⁾ beschrieben. Für diese Komplexe kann nach den Erwartungen der 18-Elektronenregel und auf der Grundlage neuerer röntgenographischer Untersuchungen an $\{\text{V}(\text{CO})_4\}_2(\mu\text{-PMe}_2)_2$ eine Vanadium-Vanadium-Doppelbindung postuliert werden⁷⁾.

Wir haben kürzlich in einer vorläufigen Mitteilung⁸⁾ über die Photoreaktion zwischen $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ bzw. $\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_4$ und P_2Ph_4 berichtet, die zu den Komplexen $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\{\text{V}(\text{CO})_5\}_2\mu\text{-P}_2\text{Ph}_4]$ und $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\{\text{V}(\text{CO})_4\}_2(\mu\text{-P}_2\text{Ph}_4)_2]$ bzw. $\eta^5\text{-CpV}(\text{CO})_3\text{P}_2\text{Ph}_4$ führt. Das nun vorliegende, umfangreichere Material läßt erkennen, daß Diphosphane gegenüber Carbonylvanadiumverbindungen eine ähnliche Koordinationsvielfalt zeigen wie in Carbonylen und Carbonylderivaten von Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co und Rh (s. a. Lit.⁹⁾). Stabile *phosphido*-verbrückte Carbonylvanadate(-I) und Carbonyl(cyclopentadienyl)vanadium(+I)-Verbindungen werden unter den von uns gewählten Bedingungen jedoch nicht gebildet; das Reaktionsverhalten der Diphosphane gleicht damit eher dem solcher ditertiärer Phosphane und Arsane, die mit Carbonylvanadium-Komplexen zu verbrückten Zweikernkomplexen reagieren (*trans*- $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPh}_2$ und $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPPh}_2$ ¹⁰⁾, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2$ und $\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2$ ¹¹⁾. Chelatstrukturen, wie sie z. B. mit den zweizähnigen Phosphanen $\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{PPh}_2$ ($n = 1-4$) gebildet^{12,13)} und für die Diphosphankomplexe $\text{P}_2\text{Cy}_4\text{MX}_2$ ($\text{M} = \text{Co, Ni, Pd}; \text{X} = \text{Cl, Br}$)¹⁴⁾ diskutiert werden, lassen sich ausschließen.

Tab. 1. Derivate von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ ($\text{Cy} = \text{Cyclohexyl}$)

Komplex	Beschaffenheit	$\delta(\text{V})^{\text{a)}$ [ppm]	$J(\text{VP})^{\text{b)}$ [Hz]	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]^{\text{c)}$ Kraftkonstanten $\cdot 10^{-2}$ [$\text{Nm}^{-1}]^{\text{d)}$
1a $[\text{V}(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Me}_4]^-$	rotes Öl	-1872	341	1961 1858 1819 14.43 13.47 0.25
1b $[\{\text{V}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-P}_2\text{Me}_4)]^{2-}$	rotbraunes Pulver	-1867	207	1952 1858 1819 14.39 13.47 0.22
2a $[\text{V}(\text{CO})_5\text{P}_2\text{Cy}_4]^-$	gelbes Pulver	-1879	220	1963 1858 1815 14.45 13.42 0.25
2b $[\{\text{V}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-P}_2\text{Cy}_4)]^{2-}$	Pulver	-1860	235	1967 1860 1828 14.48 13.63 0.25
3 ^{e)} $[\{\text{V}(\text{CO})_5\}_2(\mu\text{-P}_2\text{Ph}_4)]^{2-}$	Pulver	-1780	205	1896 1833 1800 1774 13.64 13.29 0.22 0.58 0.56
5 $[\text{V}(\text{CO})_5\text{As}_2\text{Ph}_4]^-$	tiefrotes Pulver	-1745	-	1966 1859 1823 ^{f)} 14.47 13.55 0.26
6 $[\{\text{V}(\text{CO})_4\}_2(\mu\text{-AsPh}_2)_2]^{2-}$	violette Kristalle	-1810	-	1906 1897 1833 1801
7 $[\text{V}(\text{CO})_5\text{Sb}_2\text{Ph}_4]^-$	rotbraunes Pulver	-1740	-	1969 1860 1828 14.49 13.63 0.26
$[\text{V}(\text{CO})_5\text{PMc}_3]^{-\text{g)}$		-1860	170	14.41 13.42 0.25
$[\text{V}(\text{CO})_5\text{PCy}_3]^{-\text{g)}$		-1854 ^{h)}	220	14.32 13.36 0.26 ^{h)}
$[\text{V}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^{-\text{i)}$		-1805 ^{h)}	375	14.46 13.55 0.25
$[\text{V}(\text{CO})_5\text{AsPh}_3]^{-\text{i)}$		-1800	-	14.48 13.60 0.26
$[\text{V}(\text{CO})_5\text{SbPh}_3]^{-\text{i)}$		-1890	-	14.48 13.68 0.26

^{a)} Chemische Verschiebung des ^{51}V -NMR-Signals (Raumtemp., THF oder THF/Acetonitril) relativ zu VOCl_3 (Hochfeldverschiebung).

^{b)} ^{51}V - ^{31}P -Kopplungskonstante.

^{c)} In THF. Zuordnung: C_{4v} , $A_1^{(2)}$, E , $A_1^{(1)}$ (vgl. Lit.¹⁵⁾); C_{2v} , $A_1^{(2)}$, $A_1^{(1)}$, \mathbf{B}_1 , \mathbf{B}_2 (vgl. Lit.¹⁶⁾).

^{d)} Zuordnung der Kraftkonstanten: C_{4v} (ber. nach Lit.¹⁷⁾) k_2 (äquatoriale CO), k_1 , k_i ; C_{2v} (ber. nach Lit.¹⁶⁾) k_2 , k_1 , k_i , k'_i , k_t .

^{e)} Aus Lit.⁸⁾.

^{f)} Unter Verwendung der intensitätsschwachen \mathbf{B}_1 -Schwingung bei 1905 cm^{-1} erhält man die folgenden „exakten“ Kraftkonstanten (ber. nach Lit.¹⁸⁾): $k_1 = 13.67$, $k_2 = 14.47$, $k_i = 0.18$, $k'_i = 0.35$ und $k_t = 0.52 \cdot 10^2 \text{ Nm}^{-1}$.

^{g)} s. a. Lit.²²⁾.

^{h)} Gegenüber früher von uns publizierten Daten verbesserte Werte. — ⁱ⁾ s. a. Lit.¹⁵⁾.

Darstellung und Charakterisierung

In Tab. 1 und 2 sind Eigenschaften, IR- und ^{51}V -NMR-spektroskopische Daten der Komplexe mit den Liganden P_2Me_4 , P_2Cy_4 , $\text{MePhP}-\text{PPhMe}$, P_2Ph_4 , As_2Ph_4 und Sb_2Ph_4 zusammen mit Vergleichsdaten aufgeführt.

Tab. 2. Derivate von $\eta^5\text{-CpV(CO)}_4$ (Cy = Cyclohexyl)

Komplex	Beschaffenheit	$\delta(\text{V})$ [ppm]	$J(\text{VP})$ [Hz]	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]^a)$			$\text{Kraftkonstanten} \cdot 10^{-2}$ [$\text{Nm}^{-1}]^b)$
				1946 14.02	1863 13.72	1843 0.39	
8 $\eta^5\text{-CpV(CO)}_3\text{P}_2\text{Me}_4$	dunkelrote Kristalle	-1381	165	1946 14.02	1863 13.72	1843 0.39	0.52
9 $\{\eta^5\text{-CpV(CO)}_2\}_2(\mu\text{-P}_2\text{Me}_4)_2$	siena-farbenes Pulver	-1325	^{c)}	1853 13.35	1783 0.51		
10 $\eta^5\text{-CpV(CO)}_3\text{P}_2\text{Cy}_4$	hellrot-braunes Pulver	-1363	140	1944 13.93	1857 13.75	1845 0.40	0.54
11 $\{\eta^5\text{-CpV(CO)}_2\}_2(\mu\text{-P}_2\text{Cy}_4)_2$	dunkelrote Kristalle	-1076	^{c)}	1871 13.39	1769 0.75		
12a $\eta^5\text{-CpV(CO)}_3\text{P}_2\text{Me}_2\text{Ph}_2$	rote Kristalle	-1406	171	1955 14.16	1872 13.90	1855 0.39	0.52
12b $\{\eta^5\text{-CpV(CO)}_3\}_2(\mu\text{-P}_2\text{Me}_2\text{Ph}_2)$	rote Kristalle	-1390	165	1955 14.16	1872 13.90	1855 0.39	0.52
13 $\{\eta^5\text{-CpV(CO)}_2\}_2(\mu\text{-P}_2\text{Me}_2\text{Ph}_2)_2$	kupferfarbene Kristalle	-1070	^{c)}	1864 13.47	1788 0.56		
14 $\eta^5\text{-CpV(CO)}_3\text{P}_2\text{Ph}_4$ ^{d)}	dunkelrotes Pulver	-1410	155	1958 13.97	1865 13.72	1858 0.40	0.53
15 $\eta^5\text{-CpV(CO)}_3\text{As}_2\text{Ph}_4$	rot-violette Kristalle	-1157	-	1955 14.12	1870 13.96	1859 0.40	0.53
16 $\{\eta^5\text{-CpV(CO)}_3\}_2(\mu\text{-Sb}_2\text{Ph}_4)$	schwarz-violettes Pulver	-1325	-	1953 14.12	1870 13.94	1858 0.39	0.52
$\eta^5\text{-CpV(CO)}_3\text{PMe}_3$ ^{e)}		-1420	155	14.09	13.68	0.38	0.51
$\eta^5\text{-CpV(CO)}_3\text{PCy}_3$ ^{f)}		-1300	110	13.68	13.68	0.45	0.60
$\eta^5\text{-CpV(CO)}_3\text{PPh}_3$ ^{g)}		-1316	157 ^{h)}	14.00	14.00	0.42	0.56 ^{h)}
$\eta^5\text{-CpV(CO)}_3\text{AsPh}_3$ ^{g)}		-1250	-	13.87	13.87	0.43	0.58 ^{h)}
$\eta^5\text{-CpV(CO)}_3\text{SbPh}_3$ ^{g)}		-1460	-	14.22	13.85	0.34	0.46 ^{h)}

^{a)} Zuordnung: einfach substituierte Komplexe A⁽²⁾, A'', A''⁽¹⁾; zweifach substituierte Komplexe A', A''.

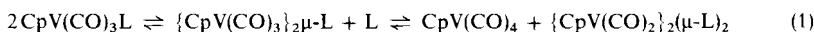
^{b)} Kraftkonstanten k_2 , k_1 , k_c und k_t (ber. unter Verwendung der Säkulargleichungen aus Lit.¹⁹⁾ mit k_t (*trans*-Wechselwirkung) = 1.33 k_c (*cis*-Wechselwirkung)) bzw. k und k_c (ber. nach Lit.²⁰⁾).

^{c)} Wegen Quadrupolverbreiterung des Resonanzsignals keine Triplettstruktur beobachtet.

^{d)} Aus Lit.⁸⁾. — ^{e)} s. a. Lit.²³⁾. — ^{f)} s. a. Lit.²²⁾. — ^{g)} s. a. Lit.¹⁵⁾.

^{h)} Gegenüber früher von uns publizierten Daten verbesserte Werte.

Die Komplexe entstehen bei der UV-Bestrahlung von THF-Lösungen, die den Liganden und die Carbonylverbindung in etwa äquimolaren Mengen enthalten. Typische Bestrahlungszeiten liegen bei 30–60 min. Der Reaktionsansatz enthält nach dieser Zeit neben nicht umgesetztem Ausgangsmaterial meist ein Gemisch aus einfach und zweifach substituierten Spezies, das durch fraktionierte Fällung oder durch Chromatographie an Kieselgel mit Heptan/CH₂Cl₂-Gemischen (Neutralkomplexe) bzw. an Styragel mit THF (ionische Komplexe) aufgetrennt werden kann. Die Monosubstitutionsprodukte sind in Lösung bei Raumtemperatur im Sinne der Gleichung (1) labil.



Aber auch in Lösungen der zweifach substituierten Verbindungen ist nach mehrstündigem Aufbewahren wieder Ausgangsverbindung und Monosubstitutionsprodukt nachzuweisen. Bei rascher Weiterverarbeitung der Lösungen fallen die Komplexe jedoch in Form pulvriger oder kristalliner, allerdings nicht in jedem Falle analytisch und spektroskopisch reiner Substanzen an. Der Arsenido-Komplex **6** fällt bei der Bestrahlung als in THF unlöslicher, roter Niederschlag aus und kristallisiert aus Acetonitril/THF in purpurfarbenen Nadeln.

IR-Spektren

Die Verbindungen zeigen im CO-Valenzschwingungsbereich die für lokale C_{4v}-([V(CO)₃L]⁻), C_{2v}-(*cis*-[V(CO)₄L]⁻), D_{2h}-(**6**) bzw. C_s-Symmetrie (η⁵-CpV(CO)₃L und *cis*-[η⁵-CpV(CO)₂L]) zu erwartenden Bandenmuster. In Ausnahmefällen (**5**) wird auch die IR-verbotene B₁-Schwingung beobachtet. Die Schwingungskraftkonstante *k*₁, die der zum Liganden *trans*-ständigen CO-Gruppe zugeordnet ist und nach dem Cotton-Kraihanzel-Modell¹⁷⁾ in besonderem Maße die π-Akzeptorkraft des Liganden widerspiegelt, liegt in den Diphosphankomplexen durchweg etwas höher als in den Komplexen mit den vergleichbaren einzähnigen Phosphanen PMe₃, PCy₃ und PPh₃ (die Daten für diese Verbindungen sind in Tab. 1 und 2 mit aufgeführt). Ähnliches gilt für die Komplexe mit As₂Ph₄ bzw. AsPh₃ und Sb₂Ph₄ bzw. SbPh₃. Die durch IR-Parameter quantifizierten π-Akzeptorstärken der Diphosphane entsprechen danach im wesentlichen denen der einzähnigen tertiären Phosphane mit vergleichbaren Substituenten am Phosphor oder sind etwas höher anzusetzen. Eine Unterscheidung zwischen verbrückten und nicht verbrückten Strukturen ist IR-spektroskopisch nicht möglich. Eine Ausnahme sind die Komplexe **1a** und **b**, für die die A₁⁽²⁾-Schwingung bei 1961 bzw. 1952 cm⁻¹ liegt.

NMR-Spektren

Ein- und zweikernige Spezies haben aber abweichende Charakteristika im ³¹P- und ⁵¹V-NMR-Spektrum. Sofern, wie in den einkernigen Formen, freie Phosphorfunktionen vorliegen, tritt im ³¹P-NMR-Spektrum im Bereich der Signale für die freien Liganden ein scharfes Dublett auf; der koordinierte Phosphor zeigt ein zu tieferem Feld verschobenes Dublett, das infolge Quadrupolwechselwirkung mit dem Vanadiumkern stark verbreitert ist (vgl. Abb. 1). Die ³¹P-NMR-Daten für die Komplexe **8** und **10** sind (THF-Lösung, Meßtemperatur 200 K):

8 δ_P(unkoordiniert) = -43 ppm (freier Ligand: -59 ppm),

δ_P(koordiniert) = +37 ppm, ¹J(³¹P-³¹P) = 276 Hz.

10 δ_P (unkoordiniert) = + 4.7 ppm (freier Ligand: -26.6 ppm),
 δ_P (koordiniert) = + 84 ppm, $^1J(^3P-^3P)$ = 342 Hz.

Die $^1J(^3P-^3P)$ -Kopplungskonstanten sind etwas größer als die unsymmetrischer Di-phosphane²¹.

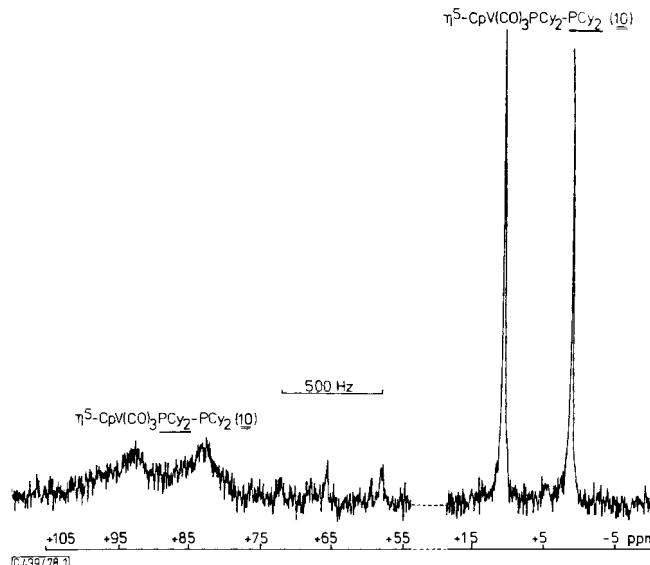


Abb. 1. 36.44-MHz- ^{31}P -{ 1H }-NMR-Spektrum von η^5 -CpV(CO)₃P₂Cy₄ (**10**) (THF, 200 K). Das breite, zu tiefem Feld verschobene Dublett entspricht der koordinierten PCy₂-Gruppe

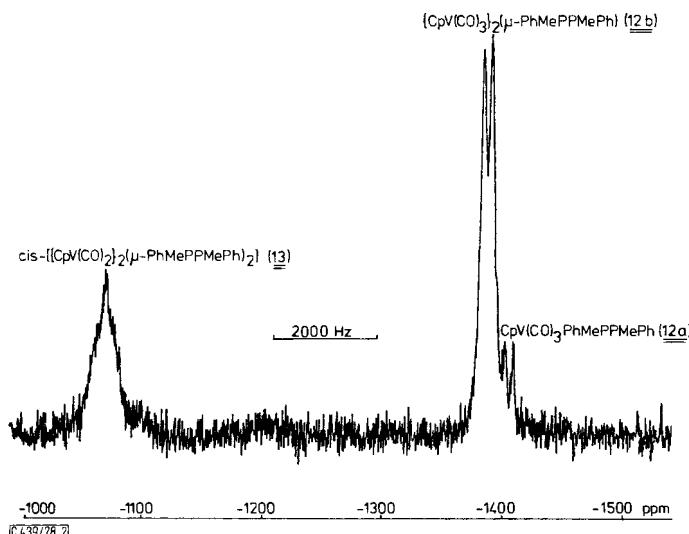


Abb. 2. 23.66-MHz- ^{51}V -NMR-Spektrum (THF, Raumtemp.) eines Reaktionsansatzes aus η^5 -CpV(CO)₄ und P₂Me₄

Im ^{51}V -NMR-Spektrum sind monosubstituierte ein- und zweikernige Komplexe durch Doublets gekennzeichnet; für disubstituierte Komplexe ist eine Triplettsstruktur des Signals allenfalls angedeutet (Abb. 2). Die chemische Verschiebung δ_v der Vanadiumsignale von verbrückten Diphosphankomplexen ähneln denen der einfach substituierten Komplexe mit einzähnigen Phosphanen (s. die Vergleichsdaten in Tab. 1 und 2). Der δ_v -Wert der einkernigen Spezies ist (dem Betrage nach) aber etwas größer als der der zweikernigen Form: Der einzählig fungierende Diphosphanligand ist danach als (auf der ^{51}V -NMR-Skala) starker Ligand zu klassifizieren, der den paramagnetischen Term der Gesamtabschirmung (vgl. z. B. Lit.^{15,22}) einerseits über eine vergrößerte Ligandenfeldaufspaltung, andererseits über einen verstärkten nephelauxetischen Effekt zu verkleinern vermag. Beide Effekte können durch eine verbesserte π -Elektronendelokalisierung vom Vanadium in die 3d-Orbitale des koordinierten *und* des nicht-koordinierten Phosphoratoms, über drei Zentren also, erklärt werden. Die nicht koordinierte Phosphorfunktion nimmt damit den Charakter eines stark elektronegativen Substituenten an der koordinierten PR_2 -Gruppe an. Wie wir früher gezeigt haben²³, wird damit die $^1J(^{51}\text{V}-^{31}\text{P})$ -Kopplung verstärkt (s. die Komplexe **1a,b** und **2a,b** in Tab. 1 bzw. **12a,b** in Tab. 2). Derartige Korrelationen zwischen der Elektronegativität der Substituenten Z am Phosphan PZ_3 und der Größe der Metall-Phosphor-Kopplungskonstanten sind u. a. auch in Wolfram-²⁴ und Platinkomplexen²⁵ beobachtet worden.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsmethoden: Alle Operationen wurden in absolutierten Lösungsmitteln unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Als Bestrahlungsapparaturen dienten die Modelle 13/11 (A) und 13/21 (B) der Fa. Mangels, die ein Durchmischen der Lösung mittels einer magnetisch betriebenen Umlaufpumpe (A) bzw. durch einen Frittenboden gedrückten Stickstoffstroms (B) gestatten. Die Arbeitsweise wurde an anderer Stelle im einzelnen beschrieben¹³.

Ausgangssubstanzen wurden aus dem Handel bezogen ($\text{CpV}(\text{CO})_4$, $[\text{Na}(\text{diglyme})_2][\text{V}(\text{CO})_6]$, P_2Me_4 : Strem) oder nach Literaturvorschriften dargestellt (P_2Cy_4 , $\text{MePhP}-\text{PPhMe}$ ²⁶, As_2Ph_4 ²⁷, Sb_2Ph_4 ²⁸, $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ ¹³). Kieselgel (70–230 mesh ASTM, Merck) und Styragel (100 Å, Waters) wurden durch dreistdg. Abpumpen i. Hochvak. (Raumtemp.) und anschließendes Beschicken mit N_2 vorbehandelt. Die Komplexe **3**, **4** und **14** wurden wie früher beschrieben dargestellt⁸.

IR Spektren: Perkin-Elmer-Gitterphotometer 325, ca. 0.02 m THF-Lösung in 0.1 mm KBr-Küvetten. – $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WH 90 PFT-Spektrometer, 0.1 m in THF-Lösung, 200 ± 2 K, in 7.5-mm-Meßrörchen bei 36.44 MHz gegen H_3PO_4 80proz., externer Lock D_2O . – ^{51}V -NMR-Spektren: Bruker WH 90 PFT-Spektrometer mit Multikernpulstransmitter, 0.1 m in THF-Lösung, 296 ± 2 K, in 7.5-mm-Probenrörchen bei 23.66 MHz gegen $\text{VOCl}_3/\text{CDCl}_3$ (2 : 1 v/v), externer Lock CDCl_3 . Absoluter Fehler ca. ± 2 ppm (für die chemische Verschiebung) bzw. ca. ± 5 Hz (für die Kopplungskonstanten).

Darstellung der Komplexe: Analysendaten für die rein isolierten Komplexe sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Umsetzungen erfolgten jeweils in 110 ml THF. Alle Substanzen wurden 3 h bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet.

Tetraethylammonium-pentacarbonyl(tetramethyldiphosphoran)vanadat(–I) (1a) und Bis(tetraethylammonium)-decacarbonyl-(μ -tetramethyldiphosphoran)-divanadat(–I) (1b): 2.03 g $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ (5.8 mmol) und 0.82 ml P_2Me_4 (5.8 mmol), gelöst in THF, wurden 2 h bestrahlt (Apparatur A). Dann wurde eingedampft und 1 h bei 278 K i. Hochvak. abgepumpt. Nach Auf-

nehmen mit 20 ml THF und Filtrieren wurde mit 15 ml n-Heptan versetzt, 2 Tage bei 245 K belassen und von ausgeschiedenen, nicht näher charakterisierten Produkten dekantiert. Das Dekantat wurde mit weiteren 5 ml Heptan versetzt und erneut auf 245 K gekühlt. Aus der nach mehreren Tagen ausgeschiedenen Kristallmasse wurden dunkelbraune Kristalle der Verbindung **1b** ausgelesen.

Der Komplex **1a** konnte durch Chromatographie des auf 3 ml eingeengten Reaktionsansatzes an Styragel (200 × 15 mm, Laufmittel THF) und anschließendes Fällen mit der zehnfachen Menge Heptan als öliges Produkt erhalten werden.

Tab. 3. Analysendaten rein isolierter Komplexe

Komplex	Bruttoformel (Molmasse)		Analyse					V
			C	H	As	N	P	
1b	C ₃₀ H ₅₂ N ₂ O ₁₀ P ₂ V ₂ (764.6)		Ber. 47.13 Gef. 47.0	6.87 6.9	— 3.5	3.66 8.6	8.10 8.6	13.33 13.8
5	C ₃₇ H ₄₀ As ₂ NO ₅ V (779.5)		Ber. 57.01 Gef. 57.1	5.17 5.6	19.22 19.4	1.80 1.7	— —	6.54 6.7
6	C ₄₈ H ₆₀ As ₂ N ₂ O ₈ V ₂ (1044.7)		Ber. 55.18 Gef. 54.9	5.79 5.7	14.34 13.9	2.68 2.4	— —	9.75 10.1
8	C ₁₂ H ₁₇ O ₃ P ₂ V (322.2)		Ber. 44.74 Gef. 44.8	5.32 5.0	— —	— —	19.23 18.8	15.81 15.5
9	C ₂₂ H ₃₄ O ₄ P ₄ V ₂ (588.3)		Ber. 44.92 Gef. 44.4	5.83 6.0	— —	— —	21.06 20.4	17.32 16.9
10^{a)}	C ₃₂ H ₄₉ O ₃ P ₂ V (594.6)		Ber. 64.64 Gef. 64.1	8.31 8.4	— —	— —	— —	— —
11	C ₆₂ H ₉₈ O ₄ P ₄ V ₂ (1133.3)		Ber. 65.71 Gef. 64.6	8.72 8.7	— —	— —	10.93 10.8	8.99 8.8
15	C ₃₂ H ₂₅ As ₂ O ₃ V (658.3)		Ber. 58.38 Gef. 58.9	3.83 4.0	22.76 23.9	— —	— —	7.74 8.0
16	C ₄₀ H ₃₀ O ₆ Sb ₂ V ₂ (951.6)		Ber. 50.48 Gef. 50.3	3.18 3.5	— —	— —	25.59 (Sb) 26.1 (Sb)	10.71 11.0

^{a)} Wegen zu geringer Substanzmengen nur Verbrennungswerte.

Tetraethylammonium-pentacarbonyl(tetracyclohexyldiphosphoran)vanadat(–I) (2a) und Bis(tetraethylammonium)-decacarbonyl-(μ -tetracyclohexyldiphosphoran)-divanadat(–I) (2b): 960 mg [Et₄N][V(CO)₆] (2.7 mmol) und 1.09 g P₂Cy₄ (2.8 mmol) in THF wurden 90 min bestrahlt (Apparatur B). Zur Abtrennung nicht umgesetzten Diphosphans wurde eingedampft, die Komplexe wurden mit Acetonitril digeriert, dann wurde erneut eingedampft, mit THF aufgenommen und mit Heptan gefällt. Die in Lösung recht labilen (Rückbildung von [Et₄N][V(CO)₆]) Komplexe **2a** und **2b**, die hier als Gemisch anfallen, sind nicht analysenrein isoliert worden.

Tetraethylammonium-pentacarbonyl(tetraphenyldiarsan)vanadat(–I) (5) und Bis(tetraethylammonium)-octacarbonyl-bis(μ -diphenylarsenido)-divanadat(–I) (6): Bei der Bestrahlung einer Lösung von 535 mg [Et₄N][V(CO)₆] (1.5 mmol) und 778 mg As₂Ph₄ (1.7 mmol) in THF fällt nach 2 h neben einer tiefroten, den Komplex **5** enthaltenden Lösung ein dunkelroter Niederschlag (**6**) an. Nach Aufnehmen des Niederschlags mit 8 ml Acetonitril und Zugabe von 25 ml THF konnte **6** nach zweitägigem Stehenlassen bei 245 K in Form violetter bis purpurfarbener Nadeln erhalten werden.

Aus der Lösung wurde nach Filtrieren und Einengen auf 5 ml **5** mit 3 ml Heptan gefällt und einmal aus THF/Heptan (1 : 1) umgefällt.

Tetraethylammonium-pentacarbonyl(tetraphenyldistibane)vanadat(–I) (7): Die Darstellung erfolgte wie für 5 beschrieben. Ein analysenreiner Komplex konnte weder durch Umkristallisieren noch durch Säulenchromatographie erhalten werden.

Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(tetramethyldiphosphoran)vanadium(+I) (8) und cis-Tetracarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)-bis(μ -tetramethyldiphosphoran)-divanadium(+I) (9): Eine Lösung von 2.30 g $\text{CpV}(\text{CO})_4$ (10.1 mmol) und 1.4 ml P_2Me_4 (10.0 mmol) in THF wurde nach 90 min Bestrahlung (Apparatur A) eingedampft, 1 h bei 278 K i. Hochvak. abgepumpt, in 30 ml THF aufgenommen, filtriert und mit 80 ml Heptan versetzt. Nach zweitägigem Stehenlassen bei 245 K fiel 9 als feinkristallines Pulver an. Aus dem Überstand wurde nach Versetzen mit weiteren 20 ml Heptan und Stehenlassen bei 245 K 8 in Form dunkelroter Kristalle isoliert.

Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(tetracyclohexyldiphosphoran)vanadium(+I) (10) und cis-Tetracarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)-bis(μ -tetracyclohexyldiphosphoran)-divanadium(+I) (11): 650 mg $\text{CpV}(\text{CO})_4$ (2.6 mmol) und 1.41 g P_2Cy_4 (3.6 mmol) in THF wurden 50 min bestrahl (Apparatur A). Bei 278 K wurde auf 15 ml eingeengt, von nicht umgesetztem P_2Cy_4 abfiltriert und mit 80 ml Heptan versetzt. Aus dieser Lösung schieden sich nach mehrtägigem Stehenlassen bei 245 K rote Kriställchen des Komplexes 11 aus. Umkristallisieren aus THF/Heptan.

In einem zweiten Ansatz wurden $\text{CpV}(\text{CO})_4$ und P_2Cy_4 im Molverhältnis 1:1 eingesetzt. Die auf 2 ml eingeengte Lösung wurde filtriert und an Kieselgel chromatographiert (420 × 25 mm, Laufmittel CH_2Cl_2 /Heptan 1:1, Laufgeschwindigkeit 3 ml/min). Die erste Fraktion ($\text{CpV}(\text{CO})_4$) wurde verworfen, aus der zweiten Fraktion der Komplex 10 mit Heptan gefällt. 11 bleibt unter diesen Bedingungen auf der Säule.

Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(1,2-dimethyl-1,2-diphenyldiphosphoran)vanadium(+I) (12a), Hexacarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)-bis(μ -1,2-dimethyl-1,2-diphenyldiphosphoran)-divanadium(+I) (12b) und cis-Tetracarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)-bis(μ -1,2-dimethyl-1,2-diphenyldiphosphoran)-divanadium(+I) (13): 600 mg $\text{CpV}(\text{CO})_4$ (2.5 mmol) und 770 mg $\text{P}_2\text{Me}_2\text{Ph}_2$ (2.5 mmol), gelöst in THF, wurden 40 min bestrahl. Sodann wurde bei 278 K eingedampft, mit 6 ml Toluol aufgenommen und mit 45 ml Heptan versetzt. Das nach einem Tag bei 245 K auskristallisierte Substanzgemisch aus 12a, 12b und 13 wurde mit 2 ml THF aufgenommen und die Lösung auf eine Kieselgelsäule aufgebracht (500 × 25 mm). Die erste Fraktion (Laufmittel CH_2Cl_2 /Heptan 1:1, Laufgeschwindigkeit 2–3 ml/min) wurde eingedampft und der Rückstand mit Toluol aufgenommen. Nach Versetzen mit der sechsfachen Menge Heptan wurde bei 245 K belassen, wobei ein Gemisch aus 12b und wenig 12a auskristallisierte. Dreimaliges Umfällen ergibt wenige rote Kriställchen spektroskopisch reinen Monosubstitutionsproduktes.

Zur Isolierung von 13 wurde ein zweiter Ansatz aus 285 mg $\text{CpV}(\text{CO})_4$ (1.25 mmol) und 650 mg $\text{P}_2\text{Me}_2\text{Ph}_2$ (2.0 mmol) 60 min bestrahl und die eingedampfte und mit Toluol aufgenommene Reaktionslösung an Kieselgel (230 × 25 mm) mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Aus der zweiten Fraktion wurde 13 mit Heptan ausgefällt und aus THF/Heptan umkristallisiert.

Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(tetraphenyldiarsan)vanadium(+I) (15): Eine THF-Lösung von 585 mg $\text{CpV}(\text{CO})_4$ (2.6 mmol) und 1.12 g As_2Ph_4 (2.5 mmol) wurde 30 min bestrahl und unter Röhren langsam mit Heptan versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Heptan gewaschen, mit 5 ml THF aufgenommen und mit 20 ml Heptan umgefällt. Aus den Filtraten konnten weitere Mengen des Komplexes 15 nach mehrtägigem Stehenlassen bei 245 K in Form dunkel-rotvioletter Kriställchen erhalten werden.

Hexacarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)-(μ-tetraphenyldistibane)-divanadium(+I) (16): Die Darstellung erfolgte, wie für 15 beschrieben. Eingesetzte Mengen: 537 mg $\text{CpV}(\text{CO})_4$ (2.4 mmol), 1.25 g Sb_2Ph_4 (2.3 mmol); Bestrahlungszeit: 15 min.

Literatur

- ¹⁾ M. Brockhaus, F. Staudacher und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **105**, 3716 (1972).
- ²⁾ L. Staudacher und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **109**, 218 (1976).
- ³⁾ F. A. Cotton und T. R. Webb, *Inorg. Chim. Acta* **10**, 127 (1974).
- ⁴⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **104**, 3261 (1971); H. Vahrenkamp, ebenda **105**, 1486 (1972).
- ⁵⁾ W. Malisch, H. Rössner, K. Keller und R. Janta, *J. Organomet. Chem.* **133**, C 21 (1977).
- ⁶⁾ W. Hieber und E. Winter, *Chem. Ber.* **97**, 1037 (1964).
- ⁷⁾ H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **111**, 3472 (1978).
- ⁸⁾ D. Rehder, *J. Organomet. Chem.* **137**, C 25 (1977).
- ⁹⁾ W. Hieber und R. Kummer, *Z. Naturforsch.*, Teil B **20**, 271 (1965); W. Hieber und W. Opavsky, *Chem. Ber.* **101**, 2966 (1968); R. C. Dobbie und P. R. Mason, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1124; R. G. Hayter, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 823 (1964); W. Hieber und R. Kummer, *Chem. Ber.* **100**, 2809 (1977).
- ¹⁰⁾ H.-Ch. Bechthold und D. Rehder, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- ¹¹⁾ W. R. W. Roose, D. Rehder, H. Lüders und K. H. Theopold, *J. Organomet. Chem.* **157**, 311 (1978).
- ¹²⁾ A. Davison und J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.* **31**, 239 (1971); J. E. Ellis und R. Faltyněk, ebenda **93**, 205 (1975).
- ¹³⁾ D. Rehder, L. Dahlenburg und I. Müller, *J. Organomet. Chem.* **122**, 53 (1976).
- ¹⁴⁾ K. Issleib und G. Schwager, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **311**, 83 (1961).
- ¹⁵⁾ R. Talay und D. Rehder, *Chem. Ber.* **111**, 1978 (1978).
- ¹⁶⁾ B. J. Briddon und G. F. Griffin, *J. Mol. Struct.* **41**, 99 (1977).
- ¹⁷⁾ F. A. Cotton und C. S. Krahanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4432 (1963).
- ¹⁸⁾ F. T. Delbeke, E. G. Claeys, G. P. van der Kelen und R. M. de Caluwe, *J. Organomet. Chem.* **23**, 497 (1970).
- ¹⁹⁾ J. R. Durig, A. C. Marston, R. B. King und L. W. Houk, *J. Organomet. Chem.* **16**, 425 (1969).
- ²⁰⁾ P. S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London 1975.
- ²¹⁾ E. Fluck und K. Issleib, *Chem. Ber.* **98**, 2674 (1965).
- ²²⁾ D. Rehder, W. L. Dorn und J. Schmidt, *Trans. Met. Chem.* **1**, 74 (1976); D. Rehder und J. Schmidt, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 333 (1974); D. Rehder, *J. Magn. Reson.* **25**, 177 (1977).
- ²³⁾ D. Rehder, W. L. Dorn und J. Schmidt, *Trans. Met. Chem.* **1**, 233 (1976).
- ²⁴⁾ H. Schuhmann und H.-J. Kroth, *Z. Naturforsch.*, Teil B **32**, 513; 768; 876 (1977).
- ²⁵⁾ J. F. Nixon und A. Pidcock, *Adv. Nucl. Magn. Reson.* **2**, 345 (1966).
- ²⁶⁾ K. Issleib und K. Krehc, *Chem. Ber.* **98**, 1093 (1965); J. Prakt. Chem. **311**, 463 (1969).
- ²⁷⁾ P. J. Busse, K. J. Irgolic und R. J. G. Dominguez, *J. Organomet. Chem.* **81**, 45 (1974).
- ²⁸⁾ W. Hewertson und H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490.

[439/78]