

Carbonylvanadate(– I) mit ungesättigten Liganden: ^{51}V -NMR- und IR-spektroskopische Charakterisierung der Tieftemperatur-spezies $[\text{V}(\text{CO})_5\text{L}]^-$; $\text{L} = \text{N}_2$, Alkin, Alken, CS_2 und SO_2

Klaus Ihmels und Dieter Rehder *

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

Eingegangen am 22. Februar 1984

Die UV-Bestrahlung von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6] + \text{L}$ in THF ($\text{L} = \text{Alkin, Alken}$) oder 2-Me-THF ($\text{L} = \text{N}_2$) bei 200 K führt zu Pentacarbonylvanadaten $[\text{V}(\text{CO})_5\text{L}]^-$ mit end-on (N_2) bzw. side-on (Alkine, Alkene) gebundenen Liganden. $[\text{V}(\text{CO})_5\text{SO}_2]^-$ ($\eta^1\text{-S}$) und $[\text{V}(\text{CO})_5\text{CS}_2]^-$ ($\eta^2\text{-C,S}$) wurden durch Umsetzung von $[\text{V}(\text{CO})_5\text{THF}]^-$ mit L bei 200 K erhalten. Der N_2 -Komplex entsteht auch aus $[\text{V}(\text{CO})_5\text{OCMe}_2]^-$ und N_2 . Die Komplexe werden durch ihre IR- und ^{51}V -NMR-Spektren charakterisiert. Die Abschirmung am Kern ^{51}V nimmt in der Reihe $\text{Alken} > \text{Alkin} \approx \text{N}_2 > \text{SO}_2 > \text{CS}_2 > \{\text{O}\}$ ab. Die η^2 -Koordination liefert gegenüber der η^1 -Koordination einen Entschirmungsbeitrag von 110–280 ppm. Die Verbindungen zersetzen sich bei Temperaturen oberhalb 225 K ($\text{L} = \text{N}_2$, 2-Pentin, 3-Hexin, Cyclopenten, Cyclohexen), 240–250 K (SO_2 , CS_2 , 1-Penten) bzw. 285 K (1-Hexin); mit PPh_3 erfolgt Umsetzung zu $[\text{V}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^-$.

Carbonylvanadates(– I) Containing Unsaturated Ligands: ^{51}V NMR and IR Characterization of Low-temperature $[\text{V}(\text{CO})_5\text{L}]^-$ Complexes; $\text{L} = \text{N}_2$, Alkyne, Alkene, CS_2 , and SO_2

UV irradiation of $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6] + \text{L}$ in THF ($\text{L} = \text{alkyne, alkene}$) or 2-Me-THF ($\text{L} = \text{N}_2$) at 200 K yields the pentacarbonylvanadates $[\text{V}(\text{CO})_5\text{L}]^-$ with end-on (N_2) and side-on (alkynes, alkenes) coordinated ligands, respectively. $[\text{V}(\text{CO})_5\text{SO}_2]^-$ ($\eta^1\text{-S}$) and $[\text{V}(\text{CO})_5\text{CS}_2]^-$ ($\eta^2\text{-C,S}$) were obtained from the reaction between $[\text{V}(\text{CO})_5\text{THF}]^-$ and L at 200 K. The N_2 complex is also formed from $[\text{V}(\text{CO})_5\text{OCMe}_2]^-$ and N_2 . The complexes are characterized by their IR and ^{51}V NMR spectra. Shielding of the ^{51}V nucleus decreases in the order $\text{alkene} > \text{alkyne} \approx \text{N}_2 > \text{SO}_2 > \text{CS}_2 > \{\text{O}\}$. Compared to η^1 -coordination, η^2 -coordination gives rise to a deshielding contribution of 110 to 280 ppm. The compounds decompose at temperatures above 225 K ($\text{L} = \text{N}_2$, 2-pentyne, 3-hexyne, cyclopentene, cyclohexene), 240–250 K (SO_2 , CS_2 , 1-pentene), or 285 K (1-hexyne); with PPh_3 , $[\text{V}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^-$ is formed.

Carbonylvanadate(– I) sind für gewöhnlich dann stabil, wenn sie über dem CO vergleichbar gute π -Akzeptoren verfügen. So kann in $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ eine CO-Gruppe durch Liganden wie CN^- und $\text{CNR}^{1,2)}$, $\text{SnPh}_3^{-3)}$, Triarylphosphane, -arsane und -stibane^{4–6)} ausgetauscht werden. Mit den sterisch weniger anspruchsvollen Trialkylphosphanen (z. B. PMe_3) können bis zu zwei, mit dem besonders starken π -Akzeptor $\text{P}(\text{OMe})_3$ drei⁷⁾ und mit PF_3 schließlich alle sechs CO-Gruppen substituiert werden⁸⁾. Auch tri- und tetratertiäre, chelatierende Phosphane wirken stabilisierend, wobei aber mit der Dreifachsubstitution eine Grenze erreicht wird⁹⁾.

Weniger geläufig sind Pentacarbonylvanadate $[\text{V}(\text{CO})_5\text{L}]^-$ mit Liganden L , die nicht oder nur in stark eingeschränktem Maße zur π -Delokalisierung befähigt sind. Hierzu

gehören die Komplexe mit $L = \text{NH}_3$ ¹⁰⁾ sowie matrixisolierte ($L = \text{THF}$, Me-THF)¹¹⁾ bzw. elektronenabsorptions-spektroskopisch charakterisierte Verbindungen ($L = \text{NCMe}$, Pyridin)¹²⁾. Erst in jüngster Zeit wurde eine größere Vielfalt solcher Komplexe mit Nicht-Phosphanliganden systematisch untersucht, die teilweise bei Raumtemperatur beständig sind ($L = \text{DMSO}$ ¹³⁾, CNR^1 , O_2NPh und substituierte Pyridine^2), teilweise aber nur noch unterhalb 250 K existieren ($L = \text{THF}$, NCMe)²⁾. Zur Darstellung bedient man sich entweder der photo-induzierten Substitution ($L = \text{THF}$, DMSO , OCMe_2) – gegebenenfalls als Hilfsreaktion für die nachfolgende Verdrängung durch einen „stärkeren“ Liganden^{2,13)} – oder der Substitution an $[\text{V}(\text{CO})_5\text{NH}_3]^{-1)}$, das auch über $[\text{V}(\text{CO})_5]^{3-}$ in flüssigem NH_3 erhältlich ist³⁾.

Zur Spezifizierung insbesondere labiler und nur in geringen Mengen gebildeter Komplexe eignet sich die ^{51}V -NMR-Spektroskopie mit ihrer Fülle inzwischen vorliegender Vergleichsdaten¹⁴⁾. Die Kerndaten ($\text{Spin} = 7/2$, Quadrupolmoment = $-0.052 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$, relative Rezeptivität $D^p = 0.24$ (bei konstantem B_0) bzw. 5.53 (bei konstanter Meßfrequenz)) zeigen, daß der Kern ^{51}V unter den Übergangsmetallen nahezu konkurrenzlos ideale Voraussetzungen für NMR-spektroskopische Untersuchungen liefert.

In der vorliegenden Arbeit haben wir nun die Existenz von Pentacarbonylvanadaten ($-I$) mit solchen Liganden untersucht, die im Liganden über eine Doppel- oder Dreifachbindung verfügen und damit (neben einer $M(d_\pi) \rightarrow L(\pi^*)$ -Rückbindung) ausschließlich (Alkine, Alkene) oder alternativ zur $L(\sigma) \rightarrow M(d_\sigma)$ -Donorbindung auch eine σ -Donorbindung vom Typ $L(\pi) \rightarrow M(d_\sigma)$ ausbilden, d. h. side-on, $\eta^2(\pi)$ -koordinieren können.

Spektroskopische Daten

In Tab. 1 sind die ^{51}V -NMR-Daten, in Tab. 2 die IR-Daten einiger ausgewählter Komplexe zusammengestellt.

Zum Vergleich sind Werte von bekannten Komplexen mit aufgeführt. Tab. 1 enthält neben den zwischen 200 und 220 K gemessenen chemischen Verschiebungen $\delta(^{51}\text{V})$ die auf 300 K hochgerechneten Werte unter der Annahme, daß der Temperaturgradient bei ca. 0.25 ppm/Grad liegt¹⁴⁾ (eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer Abnahme der Abschirmung des ^{51}V -Kerns). Die um 200 K aufgenommenen IR-Spektren zeigen im CO-Valenzschwingungsbereich die für C_{4v} -Symmetrie zu erwartenden Muster¹⁵⁾: die bei höchsten Wellenzahlen liegende $A_1^{(2)}$ -Bande, die den vier äquatorialen CO-Gruppen zugeordnet wird, ist scharf und schwach; die starke Bande der Rasse E ist in zwei Fällen (Cyclopenten und 1-Penten) aufgespalten, und die $A_1^{(1)}$ -Bande (axiales CO) ist im allgemeinen nur als Schulter erkennbar. Diese Bande kann bei kleineren oder größeren Wellenzahlen als die E-Schwingung liegen. Die Spektren enthalten häufig auch noch die Bande des als Zersetzungsprodukt auftretenden $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ um 1852 cm^{-1} . Entsprechendes gilt für die ^{51}V -NMR-Spektren, in denen die äußerst scharfe Resonanz des Hexacarbonylvanadats bei -1978 (220 K) liegt. In Abb. 1 sind repräsentative IR-, in Abb. 2 ^{51}V -NMR-Spektren abgebildet.

Diskussion

$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{N}_2]$ (**1**): Pentacarbonyldinitrogenvanadat($-I$) entsteht in kleineren Mengen bei der Bestrahlung von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ bei -200 K in THF oder Aceton un-

ter N_2 -Atmosphäre neben den Anionen $[V(CO)_5THF]^-$ (**10a**) bzw. $[V(CO)_5OCMe_2]^-$ (**11**). Auch längeres Durchleiten von N_2 durch die blauvioletten (THF) bzw. kirschroten (Aceton) Lösungen während oder nach der UV-Bestrahlung führt nicht zu höheren Ausbeuten an **1**. Führt man die Reaktion hingegen in 2-MeTHF durch, so erhält man eine rotviolette Lösung, in der **1** als Hauptkomponente neben wenig Lösungsmittelkomplex **10b** vorliegt (Abb. 2b). Aus der im IR-Spektrum von **1** sehr intensitätsstarken $N \equiv N$ -Valenzschwingung (1843 cm^{-1} ; Abb. 1) kann geschlossen werden, daß der Ligand unsymmetrisch, d. h. end-on (η^1), an das Vanadium koordiniert ist¹⁷⁾. Auch die chemische Verschiebung des ^{51}V -Kernresonanzsignals (-1659 ppm), die in der Nähe des $\delta(^{51}V)$ -Wertes für $[V(CO)_5NCMe]^-$ (-1597) liegt²⁾, läßt diesen Schluß zu. Bei der Behandlung von **1** mit Methanol oder konz. Salzsäure erhält man ein neues Signal bei -1440 ppm (200 K), das der Position von Amminpentacarbonylvanadaten entspricht (-1456 bis -1498 ppm)^{2,10,16)}.

Tab. 1. ^{51}V -NMR-Daten^{a)} der Komplexe $[Et_4N][V(CO)_5L]$

	L	T (K)	$\delta(^{51}V)$ (ppm)	$\delta(300)^b)$ (ppm)
1 ^{a)}	η^1-N_2 in 2-MeTHF	220	$-1691^c)$	-1671
	η^1-N_2 in THF	220	$-1693^c)$	-1673
	η^1-N_2 in Aceton	220	$-1690^c)$	-1670
2	$\eta^2-MeC \equiv CEt$	202 ^{c)}	$-1719^c)$	-1695
3a ^{a)}	$\eta^2-HC \equiv CBu$	220	-1656	-1636
4	$\eta^2-EtC \equiv CEt$	202	$-1740^c)$	-1716
5 ^{a)}	$\eta^2-H_2C = CHPr$	220	-1808	-1788
6 ^{a)}	$\eta^2-HC = CH[CH_2]_2CH_2$	220	-1751	-1731
7a, d)	$\eta^2-HC = CH[CH_2]_3CH_2$	220	-1772	-1752
8 ^{a)}	$\eta^2-CS_2(C, S)$	210	-1390	-1368
9	$\eta^1-SO_2(S)$	202	-1496	-1472
10a, f)	$\eta^1-OCH_2[CH_2]_2CH_2$	220	$-1387^e)$	-1367
10b ^{f)}	$\eta^1-OCH(Me)[CH_2]_2CH_2$	200	-1400	-1375
11 ^{f)}	η^1-OCMe_2	207	-1423	$-1399^g)$
	$SMPh^f)$	207	-1628	-1606
	$\eta^1-S(O)Me_2(S)^h)$			-1659
	$\eta^1-NC_5H_5^i)$			-1464
	$\eta^1-NCMe^i)$			-1597
	$PPh_3^{a, j)}$	300		-1813
	$\eta^1-CNCy(C)^j)$			-1901

^{a)} So gekennzeichnete Komplexe wurden auf einem Bruker WH 90 FT-Spektrometer vermessen (vgl. dazu Abb. 2a), alle übrigen auf einem Bruker SWL 3-100 Breitlinienspektrometer (Abb. 2b). Lösungsmittel für die Komplexe **2** – **10a** ist THF/L (ca. 4:1) v/v), die Konzentration liegt bei 0.02 M. – ^{b)} $\delta(^{51}V)$ extrapoliert auf 300 K mit einem Temperaturgradienten von 0.25 ppm/Grad. – ^{c)} Zusätzlich tritt das Signal des Lösungsmittelkomplexes auf (s. **10** und **11**). – ^{d)} Liegt nur in geringen Mengen neben **10a** vor. – ^{e)} In Lit.²⁾ ist für den THF-Komplex irrtümlich ein $\delta(^{51}V)$ von -872 (200 K) angegeben. Dieses Signal tritt in der Lösung zwar auch auf, entspricht aber nicht dem über Sauerstoff gebundenen THF. S. auch Fußnote ^{g)}. – ^{f)} Aus Lit.¹⁶⁾. – ^{g)} Ein zweites Signal ($\eta^2-OCMe_2(O, C)?$) wird bei -546 (200 K) ppm beobachtet. – ^{h)} Aus Lit.¹³⁾. – ⁱ⁾ Aus Lit.²⁾. – ^{j)} Gegenüber einem früher publizierten Wert ($-1790\text{ ppm}^{4)})$ verbessert. Dublett, $J(^{31}P, ^{51}V) = 204\text{ Hz}$.

Tab. 2. IR-Daten (CO-Streckschwingungsbereich) der Komplexe $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{L}]^{\text{a}}$

	L	T (K)	$A_1^{(2)}$	$\nu(\text{CO}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ E od. E + $A_1^{(1)}$	$A_1^{(1)}$	Sonstige
1	N_2	203	1972 w	1805 m-s		1843 vs ^{b)}
3a	1-Hexin	203	1971 w	1812 s		1882 vs ^{c)}
3b^{d)}	1-Hexin	198				1882 vs ^{c)}
5	1-Penten	193	1971 w	1831 s 1821 s	1800 sh	e)
6	Cyclopenten	193	1968 w	1830 s 1810 s	1795 sh	e)
8	CS_2	193	2022 w	1890 s	1932 m	
9	SO_2	203	2014 w	1892 s	1940 sh	
10a	THF	193	1948 w	1803 s	1750 m	
11	OCMe_2	193	1955 w	1795 s	η	
	$\text{PPh}_3^{\text{g)}$		1970 w	1832 s	1764 m	
	$\text{PPh}_3^{\text{h)}$		1965 w	1823 s		

^{a)} In THF außer **1** (2-MeTHF) und **11** (Aceton). Die Lösungen enthalten zusätzlich erhebliche Mengen des Liganden (vgl. Tab. 3). – ^{b)} $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$. – ^{c)} $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$. – ^{d)} Mit **3b** wird hier ein Gemisch aus $[\text{V}(\text{CO})_4(^{13}\text{CO})(1\text{-Hexin})]^-$ und $[\text{V}(\text{CO})_3(^{13}\text{CO})_2(1\text{-Hexin})]^-$ bezeichnet. Die Lösung enthält außerdem noch geringe Mengen **3a**. Neben der unveränderten $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ - wird eine verbreiterte A_1 -Bande bei 1952 (w) sowie eine zusätzliche CO-Schwingung bei 1791 (m) mit einer Schulter bei 1780 cm^{-1} beobachtet. – ^{e)} Eine schwache Bande bei 1893 cm^{-1} wird vorläufig $B_1(\text{CO})$ zugeordnet (vgl. auch Abb. 1). – ^{f)} Verdeckt von $\nu(\text{CO})$ nicht koordinierten Acetons. – ^{g)} Als $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]$ in THF aus Lit.¹⁵⁾. – ^{h)} Als $[\text{Na}(\text{HMPA})_x][\text{V}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]$ aus Lit.¹⁵⁾.

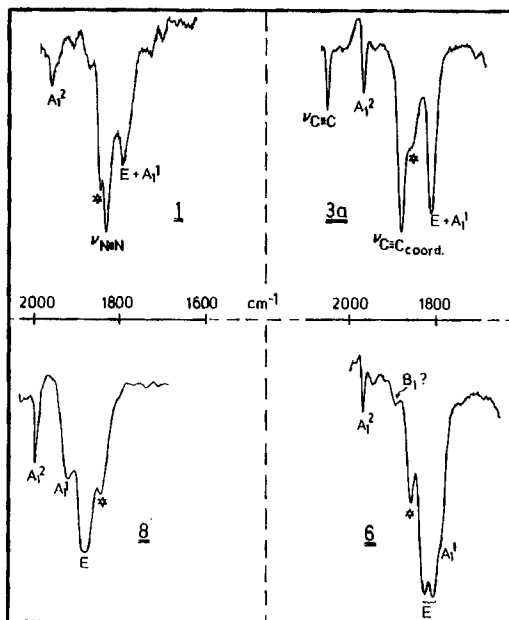


Abb. 1. IR-Spektren ($\nu(\text{CO})$ -Bereich) der Komplexe $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{L}]$ (0.02 M THF) mit L = N_2 (**1**), 1-Hexin (**3a**), Cyclopenten (**6**) und CS_2 (**8**). Die Lösungen der Komplexe **3a**, **6** und **8** enthalten überschüssigen Liganden. Die mit * gekennzeichnete Bande gehört zu $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$. Die Indizierung der B_1 -Bande im Spektrum von **6** muß als vorläufig gelten

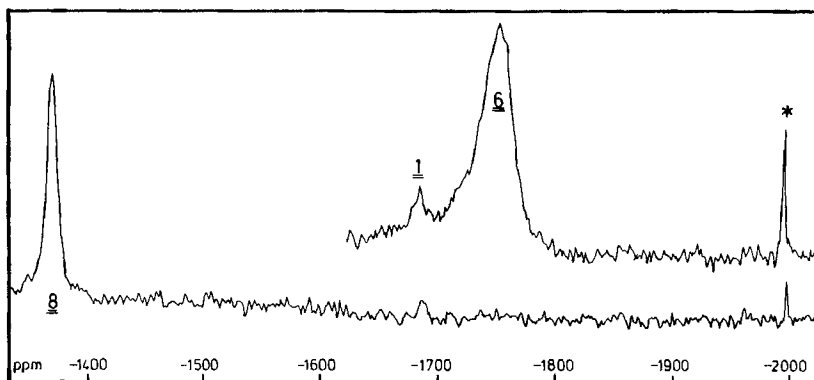


Abb. 2a. 23.66- ^{51}V - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{L}]$ (0.02 M THF, 220 K) mit $\text{L} =$ Cyclopenten (**6**) und CS_2 (**8**) (Darstellung unter N_2). Als Nebenpeaks treten $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ (*) und $[\text{V}(\text{CO})_5\text{N}_2]^-$ (**1**) auf. Digitale Auflösung 23 Hz, Pulsbreite 10 μs , Repetitionszeit 0.04 s, Sweepbreite 23.81 kHz, Pulszahl 2700 (**8**) bzw. 4300 (**6**)

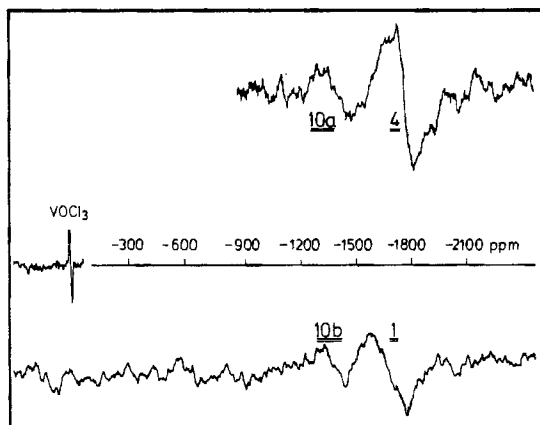


Abb. 2b. 11.0-MHz- ^{51}V -NMR-Spektren (1. Ableitung) von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{L}]$ (0.02 M THF bzw. 2-MeTHF, 202 K) mit $\text{L} = \text{N}_2$ (**1**), 2-MeTHF (**10b**), 3-Hexin (**4**) und THF (**10a**). Zentrales Magnetfeld $B_0 = 0.984$ T, Modulationsamplitude 0.15 mT, Sweepbreite 3 mT; Feldstärke des Hochfrequenzfeldes 10 μT , 20 Durchläufe (je 2 min; Zeitkonstante 1 s)

1 ist der bisher einzige, in Lösung charakterisierte Dinitrogenkomplex des Vanadiums; daneben sind lediglich die in Matrices nachgewiesenen Komplexe $[\text{V}(\text{Cp})(\text{N}_2)(\text{NO})_2]$ ¹⁸ und $[\text{V}(\text{N}_2)_6]_2$ ($n = 1, 2$) beschrieben¹⁹. **1** ist isoelektronisch mit dem kürzlich in flüssigem Xenon dargestellten, bis 240 K existenten und nicht weiter durch Phosphane oder Aryle stabilisierten Cr^0 -Komplex²⁰.

$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5(\text{Alkin})]$; Alkin = 2-Pentin (**2**), 1-Hexin (**3a**) und 3-Hexin (**4**): Die Alkinpentacarbonylkomplexe entstehen bei der Tieftemperaturbestrahlung von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ in THF unter Argon in Gegenwart eines etwa hundertfachen Überschusses (bezogen auf die Carbonylverbindung) des Liganden oder – weniger günstig – durch Verdrängung von THF aus foto-induziert in situ erzeugtem **10a**. **2, 3** und **4**

wurden durch ihre ^{51}V -NMR-Spektren und durch Überführung in $[\text{V}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^-$ charakterisiert (zu 4 s. Abb. 2b); **2** und **4** sind aber so labil, daß die sichere Zuordnung der durch die starke Bande des Zersetzungsproduktes $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ teilweise verdeckten $\nu(\text{CO})$ -Bande nicht gelang. **3a**, das sich erst ab 288 K zersetzt, zeigt nur zwei $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen. Diese zufällige Entartung der Rassen E und A $^{(1)}$ ist für die Vanadiumsysteme ausführlich von *Darensbourg* und *Hanckel*¹⁵⁾ diskutiert worden. Eine dritte, in diesem Bereich auftretende, sehr starke Bande bei 1882 cm^{-1} (vgl. Abb. 1) konnte aufgrund von ^{13}CO -Markierungsexperimenten ($[\text{V}(\text{CO})_{5-n}(\text{CO})_n(1\text{-Hexin})]^-$, $n = 1-3$; **3b**, Tab. 2) eindeutig als $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ des koordinierten 1-Hexins identifiziert werden. Die Lage dieser Bande ist ähnlich der $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ im isoelektronischen Mangankomplex $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_2(\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3)]$ (1919 cm^{-1})²¹⁾. Gegenüber nicht-koordiniertem 1-Hexin ist die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung in **3** um 230 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben, was im Sinne einer Rückbindung in π^* -Orbitale der Acetylengruppierung bei side-on (η^2) gebundenem Liganden interpretiert werden kann. Die vergleichsweise hohe Stabilität von **3** gegenüber **2** und **4** ist eine Konsequenz der geringeren sterischen Hinderung, wenn die Koordination des Alkins aus der Dreifachbindung in Position 1 des Liganden heraus erfolgt.

Hinweise für die Isomerisierung der 1-Alkinkomplexe zu Alkyliden- oder σ -Alkynylhydridokomplexen²²⁾ gibt es nicht.

Von Molybdän und Wolfram sind Alkinpentacarbonylkomplexe (mit Ethin, Propin und 3-Hexin) schon lange bekannt²³⁾. Auch hier ist die Isolierung nicht gelungen; die Charakterisierung erfolgte durch die (drei) CO-Streckschwingungen. In $[\text{W}(\text{CO})(3\text{-Hexin})_3]$, das wegen der anderen Elektronenzähligkeit des Hexins mit **3** allerdings nur bedingt vergleichbar ist, wurde $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ bei 1731 cm^{-1} beobachtet²⁴⁾. Im Carbonylvanadium-System wurden Alkinkomplexe beschrieben, die sich von $[\text{V}(\text{Cp})(\text{CO})_4]$ durch CO-Substitution mit u. a. $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Pr}, n\text{Bu}, t\text{Bu}$)²⁵⁾ und $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{C}-\text{PPh}_2$ ²⁶⁾ herleiten.

$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5(\text{Alken})]$; Alken = 1-Penten (**5**), Cyclopenten (**6**) und Cyclohexen (**7**): Die Darstellung erfolgte wie für **2-4** beschrieben. $|\delta(^{51}\text{V})|$ -Werte (für **6** s. Abb. 2a) liegen zwar etwas höher als bei den Alkinkomplexen (Alkene sind danach bessere π -Akzeptoren), jedoch immer noch deutlich bei kleinerem Feld (höherer Frequenz) als Komplexe mit $\eta^1\text{-C}$ -gebundenen Liganden (CN^- : -1864 , CO : -1954 , CNR : um -1900 ppm ^{2,16)}, s. auch Tab. 1), so daß auch für die Alkene eine side-on-Koordination vorliegen dürfte und Sekundärreaktionen, die zu σ -gebundenen Liganden führen, auszu-schließen sind.

Anders als die Alkinkomplexe weisen **5** und **6** drei $\nu(\text{CO})$ -Banden auf, wobei interessanterweise die Entartung der E-Bande im IR-Spektrum zusätzlich noch aufgehoben ist (Abb. 1). Die Aufspaltung der E-Bande ist ein bei Pentacarbonylkomplexen nicht ungewohntes Phänomen²⁷⁾, das u. a. auf eine beträchtliche Störung der lokalen (C_{4v} -) Symmetrie zurückgeführt wurde²⁸⁾. Die in solchen Fällen ebenfalls beobachtete IR-verbotene B_1 -Schwingung tritt wahrscheinlich auch in **5** und **6** mit geringer Intensität (bei 1893 cm^{-1} , vgl. Abb. 1) auf. $\nu(\text{C}=\text{C})$ kann wegen des Bandenreichtums in der Region um 1500 cm^{-1} nicht sicher ermittelt werden. Der Komplex **7**, der im Reaktionsgemisch nur in geringen Mengen neben **10a** vorliegt, konnte IR-spektroskopisch nicht charakterisiert werden.

Alkenpentacarbonylkomplexe der Metalle der Chromgruppe sind wie die des Vanadiums labil. Von Cr wird lediglich das Tetracyanoethen-Derivat beschrieben^{29) *}. In den Mo- und W-Komplexen mit z. B. Ethen, Propen, *cis*- und *trans*-Buten^{30,31)} sowie in $[\text{W}(\text{CO})_5(1\text{-Hexen})]$ ³²⁾ liegt $\nu(\text{CO})$ des axialen (zum Liganden *trans*-ständigen) Carbonyls entgegen **5** und **6** bei höheren Wellenzahlen als die E-Rasse; letztere ist in diesen Komplexen auch nicht aufgespalten.

$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{CS}_2]$ (**8**) entsteht, wenn man eine Lösung von **10a** mit einem großen Überschuß an CS_2 versetzt. Entsprechende Umsetzungen mit CO_2 und CSe_2 gelangen nicht. Auch Versuche, durch Abstraktion eines Schwefels mittels PPh_3 , $\text{P}(n\text{Bu})_3$ oder $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ den Thiocarbonylkomplex herzustellen, führten noch nicht zum Erfolg.

CS_2 vermag z. B. σ -artig (end-on-S-gebunden oder verbrückend C,S-gebunden) und π -artig ($\eta^2\text{-C}_2\text{S}_2$) zu koordinieren. Bei den ausgiebig untersuchten Wolframkomplexen $[\text{W}(\text{CO})_5\text{PP}(\text{CS}_2)]$ liegt $\eta^2\text{-C}_2\text{S}_2$ -Koordination vor^{33,34)}. Die üblicherweise als Kriterien für die Koordinationsform von CS_2 herangezogenen charakteristischen Schwingungsfrequenzen konnten hier wegen des großen, durch THF und unkoordiniertes CS_2 bedingten Bandenreichtums im fraglichen Bereich ($800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) nicht Verwendung finden. $\sigma(\text{S})$ -Koordination kann aber aufgrund der geringen Abschirmung des Vanadiumkerns (-1368 ppm , vgl. Abb. 2a) ausgeschlossen werden, da ein solcher Komplex die für Schwefelliganden typischen $\delta(^{51}\text{V})$ -Werte um -1600 bis -1650 ppm zeigen sollte (Tab. 1). Auch die Verbrückung über S und C scheidet aus, da hier zwei ^{51}V -NMR-Signale für die beiden dann nicht mehr äquivalenten Pentacarbonylvanadium-Einheiten auftreten müßten. Die aus diesen Überlegungen für **8** zu postulierende $\eta^2\text{-C}_2\text{S}_2$ -Koordination entspricht im übrigen derjenigen, die für eine größere Zahl von Acylcarbonylvanadium-Komplexen u. a. durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde³⁵⁾. Wegen der Beteiligung einer Sauerstoff-Funktion ist in den Acylkomplexen der ^{51}V -Kern noch stärker entschirmt (δ -Werte liegen um -1000 ppm) als in **8**. Die $\eta^2\text{-C}_2\text{S}_2$ -Koordination wurde auch für $[\text{V}(\text{Cp})_2\text{CS}_2]$ gefunden³⁶⁾.

Im Unterschied zu **1–6** liegt im CS_2 -Komplex **8** die intensitätsstarke CO-Valenzschwingung der Rasse E bei kleinerer Wellenzahl als die $\text{A}_1^{(1)}$ -Bande (Abb. 1). Dieses Charakteristikum findet sich, wie auch die allgemein gegenüber den anderen Pentacarbonylkomplexen sehr auffällig zu höheren Wellenzahlen verschobenen Banden, gleichfalls im SO_2 -Komplex **9**.

$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{SO}_2]$ (**9**): Über die Koordinationsmöglichkeiten von SO_2 ist ausführlich berichtet worden³⁷⁾. *Schenk* und *Baumann*^{38,39)} konnten durch einen Vergleich von $\nu(\text{CO})$ der Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{dppe}(\eta^2\text{-SO}_2)]$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{dppe}(\eta^1\text{-SO}_2)]$ ($\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) zeigen, daß die A_1 -Schwingungen bei η^2 -Koordination um rund 40 cm^{-1} tiefer liegen (allerdings haben die beiden Komplexe unterschiedliche – faciale bzw. meridionale – Konfiguration). Träfe das auch auf **9** zu, so müßten die $\nu(\text{CO})$ -Banden der Schwingungsrassen E und $\text{A}_1^{(1)}$ zusammenfallen; das tatsächlich beobachtete Bandenmuster (drei Banden) spricht danach eher für einen $\nu(\text{S})$ -gebundenen Liganden.

*) Kürzlich wurde die Isolierung des (in Lösung nur bis 233 K stabilen) $\text{Cr}(\text{CO})_5(\eta^2\text{-cis-Cycloocten})$ beschrieben, aus dem auch die Komplexe mit *trans*-Cycloocten und 1-Penten zugänglich sind⁴⁰⁾.

Ein Indiz für das bei $\{M(\text{SO}_2)\}_n$ -Systemen mit dem Metall in der d^6 -Konfiguration offenbar vorherrschende und u. a. für $[M(\text{CO})_5\text{SO}_2]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) auch nachgewiesene η^1 -planar koordinierte SO_2 ist auch der $\delta(^{51}\text{V})$ -Wert bei -1472 , der gegenüber **8** (mit η^2 - CS_2) um 104 ppm zu höherem Feld verschoben ist. Im Vergleich zu anderen $\eta^1(\text{S})$ -gebundenen Liganden (SMePh, DMSO; Tab. 1) ist der ^{51}V -Kern in **9** zwar um ca. 190 ppm entschirmt; die Beteiligung von Sauerstoff an der Koordination sollte aber, wie bei den η^2 -Acyl-Komplexen³⁹⁾ (s. o.), zu einer sehr viel deutlicheren Tieffeldverschiebung führen. Die Obergrenze für $\delta(^{51}\text{V})$ eines Komplexes mit η^2 - SO_2 kann zu -1260 ppm abgeschätzt werden.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsmethode und Darstellung der Komplexe

$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ wurde aus $[\text{Na}(\text{diglyme})_2][\text{V}(\text{CO})_6]$ (Ventron) mit hochgetrocknetem $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Br}$ in O_2 -freiem Wasser/Methanol (1:1) ausgefällt und i. Hochvakuum getrocknet. Lösungsmittel wurden nach Absolutierung unter Ar destilliert, die Liganden durch Hindurchleiten von Ar von Luft befreit. SO_2 wurde mit konz. Schwefelsäure vorgereinigt und durch mehrmaliges Einfrieren und Abpumpen von N_2 und O_2 befreit.

Die Bestrahlungen (in der Regel unter Argon-Schutz-Atmosphäre) wurden in 10–15 ml Lösungsmittel (THF bzw., zur Darstellung von **1**, 2-MeTHF oder Aceton), enthaltend ca. 0.2 mmol $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$, in Duran-Schlenkrohren bei ca. 200 K (Ethanol/Trockeneis) durchgeführt. Als Bestrahlungsapparatur wurde eine in unmittelbarer Nähe des Reaktionsgefäßes installierte Quecksilber-Hochdrucklampe (Philips HPK 125) verwendet, die mit einem wassergekühlten, von einem Vakuummantel umschlossenen Tauchrohr aus Solidex-Glas ausgestattet war. Bestrahlungszeiten betrugen in der Regel 1 h. In Tab. 3 sind experimentelle Details und einige Eigenschaften der Komplexe zusammengestellt. Die Darstellung erfolgte entweder durch Bestrahlen des Carboxylvanadats in Gegenwart der Liganden (**1**–**7**) unter gleichzeitigem Hindurchleiten eines schwachen Ar- (**2**–**7**) bzw. N_2 -Stroms (**1**) mittels eines in die Lösung eintauchenden Einleitungsrohres mit Frittenaufsatz (*Methode A*) oder durch Dunkelreaktion, d. h. Verdrängen von THF durch Rühren des zuvor unter Hindurchleiten von Ar foto-induziert erzeugten **10a** mit den Liganden bei 200 K (**8**, **9**; *Methode B*). Nach *Methode B* können grundsätzlich auch die Komplexe **2**–**7** dargestellt werden. Meist verbleibt dabei aber im Reaktionsgemisch eine größere Menge des Lösungsmittelkomplexes; das gilt vor allem für die Darstellung von **1** in THF oder Aceton.

Zur Darstellung von **3b** (s. Tab. 2, Fußnote^{d)}) wurde in eine CO - und N_2 -freie THF-Lösung von **10a** ^{13}CO eingeleitet, durch Bestrahlung im Ar-Strom in ein Gemisch aus $[\text{V}(\text{CO})_5\text{THF}]^-$ und $[\text{V}(\text{CO})_4(^{13}\text{CO})\text{THF}]^-$ übergeführt und erneut mit ^{13}CO behandelt. Nach nochmaliger Wiederholung dieser Prozedur lag $[\text{V}(\text{CO})_{6-n}(^{13}\text{CO})_n]^-$ (Hauptkomponenten: $n = 2, 3, 4$) vor*), das nun mit 1-Hexin versetzt und nach *Methode A* in ein Gemisch übergeführt wurde, das neben wenig **3a** zur Hauptsache **3b** enthielt.

10b und **11** wurden in Analogie zu **10a** durch Bestrahlung von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ in 2-MeTHF bzw. Aceton bei 200 K unter Hindurchleiten von Ar erhalten.

Die so gewonnenen, etwa 0.02 M Lösungen der Komplexe wurden ohne weitere Aufarbeitung spektroskopisch vermessen. Sie zersetzen sich oberhalb der in Tab. 3 angegebenen Temperaturen, wobei neben nicht weiter identifizierten Zersetzungsprodukten hauptsächlich $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ zu-

*) Eine detaillierte Beschreibung dieser Komplexe findet sich in Lit.⁴¹⁾.

rückgebildet wird. Zur Ermittlung des Substitutionsgrades wurden die Lösungen bei 200 K mit einem bezüglich eingesetztem $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ hundertfachen Überschuß an Triphenylphosphan versetzt und 10 min gerührt. Sodann wurde die Lösung aus der Kältemischung genommen und nach weiteren 20 min Rühren IR-spektroskopisch vermessen. Außer für den 1-Hexin-Komplex 3, für den diese Umsetzung etwa 2 h in Anspruch nimmt, treten im IR dann nur die Banden von $[\text{V}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^-$ (Tab. 2) auf.

Tab. 3. Experimentelle Details zur Darstellung der Komplexe 1–9 und Eigenschaften

	Methoden ^{a)}	$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ mg (mmol)	Ligand ml (mmol)	Solvens ml	Farbe	T (Z) ^{b)} K
1	A'	70 (0.20)		15	rotviolett	228
2	A	90 (0.26)	3.9 (38.7)	12	blauviolett	c)
3a	A	80 (0.23)	2.6 (23.0)	12	tiefrot	288
4	A	70 (0.20)	3.4 (30.0)	10	rotviolett	c)
5	A	70 (0.20)	2.6 (24.0)	12	rotorange	258
6	A	70 (0.20)	2.1 (24.0)	12	rotorange	253
7	A	100 (0.29)	4.4 (43.5)	12	rotviolett	c)
8	B	80 (0.23)	2.8 (46.0)	15	braunrot	248
9	B	90 (0.26)	2.4 (52.0)	15	graugrün	238

a) A: $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6] + \text{L}$ unter UV-Bestrahlung in Ar bzw. (A') N_2 ; B: $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{THF}] + \text{L}$ unter Ar. – b) Zersetzungstemperatur. – c) Die Komplexe beginnen sich bereits bei 200 bis 220 K langsam zu zersetzen.

Spektren

Spektren wurden unter sorgfältigstem Ausschluß von Luft aufgenommen. IR-Spektren (bei den in Tab. 2 angegebenen Temperaturen): Leicht veränderte Tieftemperatureinheit (Beckman VLT-2RIIC) von 0.12 mm Schichtdicke mit Intran-Fenstern, Perkin-Elmer 577 Spektrometer, Genauigkeit $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. – ^{51}V -NMR-Spektren: 7.5-mm-Röhrchen, Bruker WH 90 PFT Spektrometer bei 23.66 MHz gegen $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ als externem Lock bzw. (Resonanzen mit Halbhöhenbreiten über 300 Hz) Bruker SWL 3-100 Wideline-Spektrometer, 11.0 MHz, zentrales Magnetfeld von 0.984 T, Sweep-Bereich 3 mT. Externer Standard in beiden Fällen VOCl_3 ($\delta = 0$; Position bei 11 MHz: 0.98301 T). Weitere typische Einstelldaten sind in den Legenden der Abbildungen 2a und 2b angegeben. Die absoluten Fehler liegen bei ± 2 (WH 90) bzw. ± 15 ppm (SWL 3-100).

- 1) J. E. Ellis und K. L. Fjare, J. Organomet. Chem. **214**, C 33 (1981); Organometallics **1**, 898 (1982).
- 2) D. Rehder und K. Ihmels, Inorg. Chim. Acta **76**, L 313 (1983).
- 3) J. E. Ellis, T. G. Hayes und R. E. Stevens, J. Organomet. Chem. **216**, 191 (1981); J. E. Ellis, K. L. Fjare und T. G. Hayes, J. Am. Chem. Soc. **103**, 6100 (1981).
- 4) R. Talay und D. Rehder, Chem. Ber. **111**, 1978 (1978).
- 5) R. P. M. Werner, Z. Naturforsch., Teil B **16**, 477 (1961).
- 6) A. Davison und J. E. Ellis, J. Organomet. Chem. **31**, 239 (1971).
- 7) D. Rehder, H.-Ch. Bechthold, A. Keçeci, H. Schmidt und M. Siewing, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 631 (1982).
- 8) T. Kruck und H. U. Hempel, Angew. Chem. **86**, 233 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 201 (1974).
- 9) D. Rehder und U. Puttfarcken, J. Organomet. Chem. **184**, 343 (1980).
- 10) D. Rehder, J. Organomet. Chem. **37**, 303 (1972).
- 11) P. S. Braterman und A. Fullarton, J. Organomet. Chem. **31**, C 27 (1971).
- 12) M. S. Wrighton, D. I. Handeli und D. L. Morse, Inorg. Chem. **15**, 434 (1976).
- 13) K. Ihmels und D. Rehder, J. Organomet. Chem. **232**, 151 (1982).

- ¹⁴⁾ D. Rehder, *Bull. Magn. Reson.* **4**, 33 (1982); *Magn. Reson. Rev.* **9**, 125 (1984).
¹⁵⁾ M. Y. Darensbourg und J. M. Hanckel, *J. Organomet. Chem.* **217**, C 9 (1981); *Organometallics* **1**, 82 (1982).
¹⁶⁾ K. Ihmels, Dissertation, Univ. Hamburg 1984.
¹⁷⁾ J. Chatt, J. R. Dilworth und R. L. Richards, *Chem. Rev.* **78**, 589 (1978).
¹⁸⁾ M. Herberhold, W. Krennitz, H. Trampisch, R. B. Hitam, D. J. Taylor und A. J. Rest, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1261.
¹⁹⁾ H. Huber, T. A. Ford, W. Klotzbücher und G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3176 (1976).
²⁰⁾ W. B. Maier II, M. Poliakoff, M. B. Simpson und J. J. Turner, *Inorg. Chem.* **22**, 911 (1983).
²¹⁾ J. L. Bosten, S. O. Grim und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1963**, 3468.
²²⁾ H. Sünkel, U. Nagel und W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **222**, 251 (1981), und dort zitierte Literatur.
²³⁾ I. W. Stolz, G. R. Dobson und R. K. Sheline, *Inorg. Chem.* **2**, 1264 (1963).
²⁴⁾ D. P. Tate, J. M. Augl, W. M. Ritchey, B. L. Ross und J. G. Grasselini, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3261 (1964).
²⁵⁾ R. Tsumara und N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 1901 (1965).
²⁶⁾ H.-Ch. Bechthold und D. Rehder, *J. Organomet. Chem.* **172**, 331 (1979).
²⁷⁾ R. Poilblanc und M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 1301.
²⁸⁾ M. Bigorgne, R. Poilblanc und M. Pankowski, *Spectrochim. Acta, Part A* **26**, 1217 (1970); *J. R. Miller, Inorg. Chim. Acta* **2**, 421 (1968).
²⁹⁾ M. Herberhold, *Angew. Chem.* **80**, 314 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 305 (1968).
³⁰⁾ H. Haas und R. K. Sheline, *J. Chem. Phys.* **47**, 2996 (1967).
³¹⁾ I. W. Stolz, G. R. Dobson und R. K. Sheline, *Inorg. Chem.* **2**, 1264 (1963).
³²⁾ E. O. Fischer und W. Held, *J. Organomet. Chem.* **112**, C 59 (1976).
³³⁾ W. A. Schenk, T. Schwietzke und H. Müller, *J. Organomet. Chem.* **232**, C 41 (1982).
³⁴⁾ W. A. Schenk und T. Schwietzke, *Organometallics* **2**, 1950 (1983).
³⁵⁾ J. Schiemann und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **255**, 179 (1983).
³⁶⁾ M. C. Baird, G. Hartwell und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 2037.
³⁷⁾ R. R. Ryan, G. J. Kubas, D. C. Moody und P. G. Eller, *Struct. Bond.* **46**, 47 (1981).
³⁸⁾ W. A. Schenk und F.-E. Baumann, *J. Organomet. Chem.* **256**, 261 (1983).
³⁹⁾ W. A. Schenk und F.-E. Baumann, *Chem. Ber.* **115**, 2615 (1982).
⁴⁰⁾ F.-W. Grevels und V. Skibbe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 681.
⁴¹⁾ K. Ihmels und D. Rehder, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.

[63/84]