

Ethyldiphenylphosphin und

1.2-Bis[bis(β -diphenylphosphinoethyl)phosphino]ethan: Derivate des Hexacarbonylhydridovanadium(+I) und Hexacarbonylvanadat(—I)

Ethyldiphenylphosphine and 1,2-Bis[bis(β -diphenylphosphinoethyl)phosphino]ethane: Derivatives of Hexacarbonylhydridovanadium(+I) and Hexacarbonylvanadate(—I)

Dieter Rehder* und Uwe Puttfarcken

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

Herrn Prof. Dr. Reinhard Nast zum 70. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **37b**, 348–354 (1982); eingegangen am 23. Oktober 1981

Carbonylvanadium, Carbonylvanadiumhydride, Vanadium-NMR, Dynamics

The coordination properties of Ph_2PEt (p_1) and $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ (p_2p_4) towards $\text{HV}(\text{CO})_6$ and $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ are compared. Preparation and spectral properties (IR, ^1H , ^{31}P and ^{51}V NMR) are described for the complexes $\text{HV}(\text{CO})_4(\text{p}_1)_2$, $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_{6-n}(\text{p}_1)_n]$ ($n = 1, 2$), $\text{HV}(\text{CO})_m\text{p}_2\text{p}_4$ ($m = 1-5$) and $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_m\text{p}_2\text{p}_4]$ ($m = 1-3$). The anionic species are obtained by photo-induced CO exchange, the hydrido complexes by treatment of the anionic complexes with $t\text{-BuCl}/\text{H}_2\text{O}$ or – more conveniently – by ion exchange on silica gel ($m = 1-3$) and subsequent UV irradiation ($m = 4, 5$). Complexes containing four CO groups are *cis*-configured, the p_1 species being extremely labile. Trisubstitution yields an isomeric mixture of *mer*- and *fac*- $[\text{V}(\text{CO})_3\text{p}_2\text{p}_4]^-$. A consistent explanation of the ^1H pattern in the hydride region is possible on the basis of a facecapped octahedral structure with a restricted dynamic behaviour. The positions of the CO ligands in $\text{HV}(\text{CO})_3\text{p}_2\text{p}_4$ and $\text{HV}(\text{CO})_2\text{p}_2\text{p}_4$ are facial and trans, respectively. Only chelate five-ring structures are formed.

In früheren Arbeiten wurde bereits über die Stabilisierung der Komplexe $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ und $\text{HV}(\text{CO})_6$ durch mehrzählige Phosphine

$[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2: \text{p}_2(n), n = 1-4,$

cis- $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPh}_2$, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$ [1–3];

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2: \text{p}_3,$

$\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3: \text{cp}_3,$

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2: \text{p}_4,$

$\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3: \text{pp}_3$ [4]], zweizählige Arsine

$[\text{Ph}_2\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{AsPh}_2$ [5], *o*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsPh}_2)_2$ [3],

o- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2$ [2]] sowie gemischtfunktionelle Liganden wie $\text{Ph}_2\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ [5] und

o- $\text{C}_6\text{H}_4\text{EPh}_2(\text{E}'\text{Ph}_2)$ E, E' = P, As, Sb [3] berichtet, die fast ausnahmslos unter Bildung mono-, di- und tricyclischer Vanada-Chelatsysteme reagieren (mit p_4 wird zusätzlich ein phosphin-verbrückter Komplex erhalten [1]).

Das potentiell sechszählige, dem EDTA analog gebaute $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$, p_2p_4 , bildet Komplexe, die denen mit anderen mehrzähligen Phosphinen teils vergleichbar sind, teils

aber auch in dieser Verbindungsklasse neue Strukturmerkmale aufweisen. Die stabilisierende Wirkung durch die Ausbildung mehrgliedriger Ringsysteme kommt eindrucksvoll bei einer Gegenüberstellung mit den reaktiven Komplexen des p_1 zum Ausdruck. p_1 repräsentiert ein Bauelement, das auch im p_2p_4 vorliegt. Ein Vergleich der spektroskopischen Daten (insbesondere der ^1H und ^{51}V NMR-Parameter) erlaubt einerseits eine Beurteilung des stabilisierenden „Chelateffektes“ auf der Basis der Elektronendichteverteilung im Komplex, andererseits die Absicherung und Verfeinerung eines schon früher vorgeschlagenen Modells zur Struktur und zum dynamischen Verhalten von Carbonylhydridophosphinvanadiumkomplexen der Koordinationszahl 7.

Komplexe mit p_2p_4 wurden bisher nur vereinzelt beschrieben: $\text{M}(\text{CO})_4\text{p}_2\text{p}_4$ (M = Cr, Mo), $\{\text{M}(\text{CO})_3\}_2\mu\text{-p}_2\text{p}_4$ (M = Cr, Mo, W) und $\{\text{MeMn}(\text{CO})_2\}_2\mu\text{-p}_2\text{p}_4$ [6].

Ergebnisse und Diskussion

Spektroskopische Daten sind in Tab. I zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch die Daten der Komplexe mit $\text{p}_2(2)$ aufgeführt.

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. D. Rehder.

Tab. I. IR-, ^{51}V - und ^{31}P -Daten.

Komplex	$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]	$\delta(^{51}\text{V})$ [ppm]	$\delta(^{31}\text{P})^a$ [ppm]	$\Delta\delta^b$
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5(\text{p}_1)]$	1963m 1859vs 1818s	—1849 ^c		
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4(\text{p}_1)_2]$	1898m 1792s 1722sh 1734m	—1685		
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{p}_2\text{p}_4]$	1960w, br 1854vs 1815s	—1866, —1857 ^d		
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{p}_2\text{p}_4]$	1889m 1780s 1755sh 1735sh	—1831	+ 80, —14,5, (—18,7) ^e	98
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_3\text{p}_2\text{p}_4]$	1890vw 1798s 1700s, br	—1778 ^f , —1734	+ 78, —14,1, (—19,4)	93
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{p}_2(2)]^g$	1903m 1799s 1780vs 1747sh	—1796		
$\text{HV}(\text{CO})_4(\text{p}_1)_2$	1984s 1855vs, br	—1685		
$\text{HV}(\text{CO})_4\text{p}_2\text{p}_4^h$	1975m 1855s	—1850	+ 67, —15,1	85
$\text{HV}(\text{CO})_3\text{p}_2\text{p}_4$	1901m, br 1798vs	—1717	+ 100, —14,5, (—19,5)	115
$\text{HV}(\text{CO})_2\text{p}_2\text{p}_4$	1745	—1485	+ 116, —14,5, (—19,3)	131
$\text{HV}(\text{CO})\text{p}_2\text{p}_4^i$	1720			
$\text{HV}(\text{CO})_4\text{p}_2(2)^g$	1990s 1878vs, br	—1690	+ 67	82

^a Die Signale mit negativem Vorzeichen (gegenüber dem Standard zu höherem Feld bzw. niedriger Frequenz) entsprechen nicht koordinierten Phosphorfunktionen. Sehr schwache Signale sind in Klammern gesetzt. Für den freien Liganden p_2p_4 gelten die folgenden Werte: $\delta(\text{PPh}_2) = -12,9\text{d}$, $\delta(\text{P}) = -17,6\text{t}$, $^3J(\text{PP}) = 18,2\text{ Hz}$; ^b Koordinationsverschiebung $\Delta\delta_P = \delta(^{31}\text{P})[\text{koordinierter Ligand}] - \delta(^{31}\text{P})[\text{freier Ligand}]$; ^c Dublett, $^1J(\text{VP}) = 250\text{ Hz}$; ^d Zuordnung: —1857 (PPh_2 -koordiniert), —1866 (P -koordiniert); ^e Das Signal bei —18,7 ist nicht aufgelöst, das bei —14,5 ist ein Dublett: $^3J(\text{PP}) = 29,5\text{ Hz}$, vgl. auch Abb. 2; ^f Quadrublett (faciales Isomer), $^1J(\text{VP}) = 224\text{ Hz}$; ^g Aus Lit. [7]; ^h Hier sind die Daten für den mit $t\text{-BuCl}$ dargestellten Komplex aufgeführt; ⁱ s. Text für die Existenz dieser Verbindung.

Anionische Komplexe

p_1 und p_2p_4 , L, reagieren mit $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ in THF unter UV-Bestrahlung zu $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{L}]$, $\text{cis}-[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4(\text{p}_1)_2]$, $\text{cis}-[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{p}_2\text{p}_4]$ und $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_3\text{p}_2\text{p}_4]$. Letzterer liegt, wie das ^{51}V NMR-Spektrum zeigt (Abb. 1), als Isomerenmisch facialer (scharfes Quadruplett) und meridionaler Geometrie vor. Der meridionale Komplex lokaler C_{2v} -Symmetrie zeigt die für solche Komplexe typische Verbreiterung des Kernresonanzsignals, bedingt durch starke Wechselwirkungen zwischen dem Quadrupolmoment des ^{51}V -Kernes (Kernspin = $7/2$) und lokalen Feldgradienten. Im facialen Kom-

plex (C_{3v}) sind die Quadrupolstörungen viel geringer, die Relaxationszeiten (T_2) länger, so daß die Signale hinreichend scharf werden und die skalare ^{31}P - ^{51}V -Kopplung erkennen lassen.

Wie das ^{31}P NMR-Spektrum des $\text{cis}-[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{p}_2\text{p}_4]$ ausweist (Abb. 2), koordiniert der Ligand fast ausschließlich über die mittelständigen Trialkylphosphorfunktionen. Die nichtkoordinierten PPh_2 -Gruppen sind durch ein scharfes Dublett charakterisiert. Das Signal für die koordinierten Phosphoratome ist in der für Koordination und Chelat-Fünfringe charakteristischen Weise tieffeldverschoben [7, 8]. Die starke Verbreiterung der Resonanz wird durch den Nachbarkern ^{51}V bewirkt. Aus der Halbwertsbreite (ca. 1500 Hz) läßt sich die Vanadium-Phosphor-Kopplung zu 160 Hz abschätzen, was in etwa der zu erwartenden Größe entspricht [9].

Während p_2p_4 rasch zum zweifach substituierten Komplex reagiert und auch die Drittsubstitution zügig verläuft, erhält man mit p_1 die disubstituierte Verbindung erst nach längerer Bestrahlung (die Bestrahlungszeiten unter normierten Bedingungen betragen 30 min bzw. 7 h, wobei aber auch nach dieser Zeit die Umsetzung nur zu ca. 70% verläuft). Entgegen dem Chelatkomplex ist das Anion $[\text{V}(\text{CO})_4(\text{p}_1)_2]^-$ recht labil: die Lösungen in THF beginnen sich auch bei Temperaturen um -20°C nach einigen Stunden unter Zersetzung zu trüben. Eine dritte CO-Gruppe kann mit dem einzähnigen

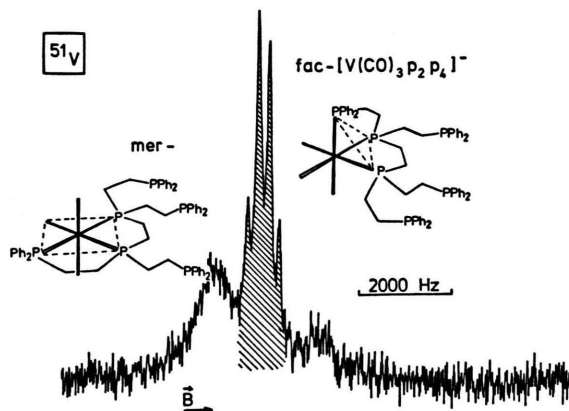


Abb. 1. 23,66 MHz $^{51}\text{V}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_3\text{p}_2\text{p}_4]$.

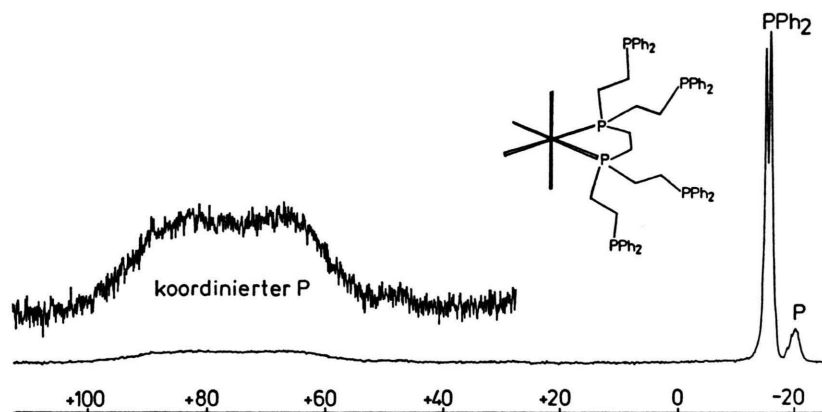


Abb. 2. 36,44 MHz
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von
cis-[Et₄N][V(CO)₂p₂p₄].

Liganden gar nicht substituiert werden. Das tiefweinrot gefärbte [Et₄N][V(CO)₃p₂p₄] ist in Substanz unter Luftausschluß beständig, in Lösung hingegen auch nur begrenzt haltbar.

Die IR-Spektren der einfach und zweifach substituierten Verbindungen entsprechen den Erwartungen (drei bzw. vier CO-Streckschwingungsbanden für idealisierte C_{4v}- bzw. C_{2v}-Symmetrie). Die bei 1960 cm⁻¹ liegende Schwingung der Rasse A₁ der Komplexe [V(CO)₅L]⁻ (sie wird den zu L *cis*-ständigen CO-Gruppen zugeordnet), die im allgemeinen (so auch für L = p₁) sehr scharf ist, tritt im Spektrum des [V(CO)₅p₂p₄]⁻ stark verbreitert auf, ein Hinweis darauf, daß – wie dann im ^{51}V NMR-Spektrum durch das Auftreten zweier Resonanzsignale deutlich wird – die Koordination über end- und mittelständige Phosphoratome verläuft. Der $\nu(\text{CO})$ -Bereich des [V(CO)₃p₂p₄]⁻ wird von zwei starken Banden dominiert, die dem Isomeren facialer Geometrie zuzuordnen sind, das p₂p₄ hier bevorzugt bildet, und zwar im Unterschied zu den mit p₃, p₄ und pp₃ ausschließlich erhältlichen meridional konfigurierten Komplexen. Die verbreiterte Bande bei 1700 cm⁻¹ und eine sehr schwache Absorption bei 1890 cm⁻¹ lassen erkennen, daß hier zusätzlich das meridionale Isomere vorliegt, für das drei Banden zu erwarten sind [vgl. z.B. mer-[V(CO)₃pp₃]: 1913 (m), 1807 (vs), 1713 (s) [4]]. Eindeutiger als das IR- ist wieder das ^{51}V NMR-Spektrum (Abb. 1).

Der auffällige Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen der ^{51}V NMR-Signale der Komplexe *cis*-[V(CO)₄(p₁)₂]⁻ und *cis*-[V(CO)₄p₂p₄]⁻ (145 ppm) steht offenbar im Zusammenhang mit der unterschiedlichen Stabilität der beiden Komplexe. Die Differenz für die beiden Chelatkomplexe

cis-[V(CO)₄p₂p₄]⁻ und *cis*-[V(CO)₄p₂(2)]⁻ fällt mit 35 ppm viel geringer aus und spiegelt lediglich die häufig beobachtete Abnahme der Abschirmung des Metallkernes beim Übergang von Alkyl- zu Arylphosphinen, einen primär elektronischen Effekt also, wieder [7, 10]. Die zusätzliche Entschirmung im *cis*-[V(CO)₄(p₁)₂]⁻ um 110 ppm ist dann eine mit der Destabilisierung einhergehende Erscheinung, die auch bei einem Vergleich der Abschirmwerte für die einfach und zweifach substituierten, offenen (–1849 → –1685) bzw. Chelat-Komplexe (–1866 → –1831 ppm) deutlich wird. Ähnliche Korrelationen zwischen Abschirmung und Stabilität wurden auch bei der Destabilisierung von Komplexen aufgrund primär sterischer Effekte beobachtet: So nimmt $\delta(^{51}\text{V})$ beim Übergang vom Chelat-Fünfring zum gespannten Chelat-Vierring auf –1590 ppm ab [1], und die Tieffeldverschiebung des ^{51}V Signales in CpV(CO)₃P(*t*-Bu)₃ gegenüber CpV(CO)₃PPh₂Me beträgt 100 ppm [7]. Derartige Effekte sind wahrscheinlich auf eine energetische Anhebung (Destabilisierung) der π -wechselwirkenden Vanadium-3d-Orbitale mit zunehmender Elektronendichte auf dem Vanadium und damit einhergehender Verringerung der Anregungsenergie ΔE für elektronische Übergänge in nicht-besetzte Molekülorbitale zurückzuführen. Der ΔE -Term dominiert häufig das Ausmaß der Abschirmung von Metallkernen [7, 10, 11].

Hydridokomplexe

Die Hydridokomplexe können aus den anionischen Verbindungen durch Umsetzung mit *tert*-Butylchlorid in H₂O/Heptan-Suspension oder – schonender – durch Ionenaustausch und Chromato-

graphie mit THF an Kieselgel nach einem kürzlich von uns ausführlich dargelegten Verfahren [4] dargestellt werden.

Die einfach substituierten Komplexe $\text{HV}(\text{CO})_5\text{L}$ sind nicht zugänglich. Geht man von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{L}]$ aus, so erfolgt entweder (auf Kieselgel) gar keine Reaktion (der Komplex $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{p}_2\text{p}_4]$ läßt sich so von den zwei- und dreifach substituierten Spezies abtrennen und in kleinen Mengen rein isolieren), oder der Komplex geht (beim Arbeiten mit *t*-BuCl) sogleich in *cis*- $[\text{HV}(\text{CO})_4\text{p}_2\text{p}_4]$ über. Bei der Reaktionsführung an Kieselgel ist der Komplex *fac*- $[\text{HV}(\text{CO})_3\text{p}_2\text{p}_4]$ die stabile Endstufe. Zwar ist das aus $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{p}_2\text{p}_4]$ zugängliche $\text{HV}(\text{CO})_4\text{p}_2\text{p}_4$ noch gut spektroskopisch charakterisierbar; die Verbindung stabilisiert sich jedoch, in THF gelöst, innerhalb einiger Stunden unter CO-Eliminierung und Ausbildung eines bicyclischen Systems. Zur Darstellung von $\text{HV}(\text{CO})_3\text{p}_2\text{p}_4$ ist es daher unerheblich, ob man von reinem $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_3\text{p}_2\text{p}_4]$ oder von einem Mischprodukt ausgeht. $\text{HV}(\text{CO})_4(\text{p}_1)_2$ ist äußerst labil und kann nur noch anhand seiner spektroskopischen Daten identifiziert werden.

Bei der Darstellung von $\text{HV}(\text{CO})_4\text{p}_2\text{p}_4$ an Kieselgel fallen Gemische von Isomeren an, die den Phosphinliganden einerseits über die beiden mittelständigen, andererseits aber auch über ein mittel- und ein endständiges Phosphoratom gebunden enthalten. Die über zwei Alkylphosphorfunktionen koordinierte Verbindung ist dabei das Hauptprodukt. Überführt man den anionischen Komplex hingegen mit *t*-BuCl in den Hydridokomplex, so erhält man nur das über zwei mittelständige Phosphorgruppen gebundene Isomere.

Die Substitution eines vierten CO-Liganden gelingt durch Bestrahlung von $\text{HV}(\text{CO})_3\text{p}_2\text{p}_4$. Dem dabei erhältlichen $\text{HV}(\text{CO})_2\text{p}_2\text{p}_4$ ist aufgrund seines IR-Spektrums (nur eine $\nu(\text{CO})$ bei 1745 cm^{-1}) *trans*-Konfiguration zuzuschreiben, in Analogie zu dem bereits bekannten *trans*- $[\text{HV}(\text{CO})_2\text{p}_4]$, aber im Unterschied zum *cis*- $[\text{HV}(\text{CO})_2\text{pp}_3]$ [4]. Ob bei weiterer Bestrahlung auch ein $\text{HV}(\text{CO})\text{p}_2\text{p}_4$ gebildet wird, muß offen bleiben. Zwar tritt im CO-Streckschwingungsbereich des IR-Spektrums eine neue Bande (1720 cm^{-1}) auf; es konnte jedoch kein diesen Komplex charakterisierendes ^1H NMR-Spektrum für den Hydridliganden erhalten werden.

IR, ^{31}P und ^{51}V NMR-spektroskopische Daten der Komplexe (Tab. I) sind vergleichbar denen

anderer Carbonylhydridophosphinkomplexe des Vanadium [4]. Auffällig ist die abnehmende Abschirmung des ^{51}V -Kernes mit zunehmender CO-Substitution und die im selben Sinne laufende Entschirmung der Kerne ^{31}P und ^1H .

Die Daten der ^1H NMR-Spektren (Hydridbereich) sind in Tab. II zusammengestellt. Die Spektren zeigen die für analoge Hydridokomplexe mit p_3 , cp_3 , p_4 und pp_3 bereits früher beobachteten Bandenmuster, nämlich ein 1:2:1-Triplett für $\text{HV}(\text{CO})_4(\text{p}_1)_2$ und $\text{HV}(\text{CO})_4\text{p}_2\text{p}_4$, ein 1:1:3:3:1:1-Sechsliniensystem für $\text{HV}(\text{CO})_3\text{p}_2\text{p}_4$ und ein Triplett von Triplets für *trans*- $[\text{HV}(\text{CO})_2\text{p}_2\text{p}_4]$. Die Signale liegen zwischen $-5,5$ und $-3,8$ ppm. Die Kopplungen – sie spiegeln die Phosphor-Hydrid-Wechselwirkungen wieder, die Kerne ^1H und ^{51}V sind entkoppelt – lassen sich auf der Basis eines durch folgende Prämissen abgegrenzten Modells erklären:

1. Die Grundstruktur ist ein Pseudooktaeder $\text{V}(\text{CO})_6-n\text{p}_n$ (wobei n die Zahl der koordinierten Phosphoratome angibt). Der Hydridligand besetzt Positionen über den Oktaederflächen. Solche Strukturen sind z.B. auch für $\text{HTa}(\text{CO})_2(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ [12] und $[\text{HMo}(\text{CO})_2(\text{p}_2)_2]^+$ [13, 14] vorgeschlagen worden.

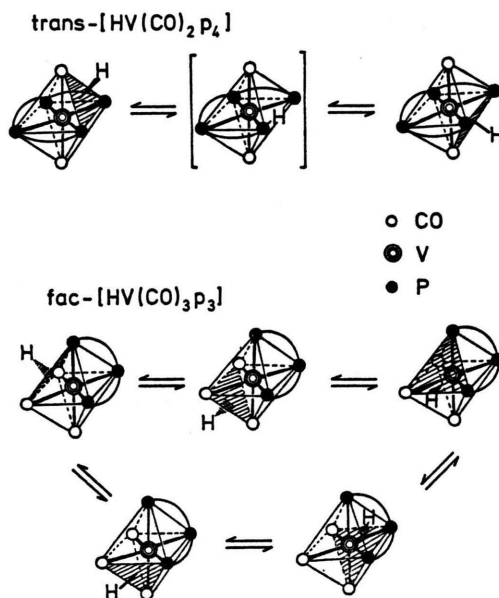



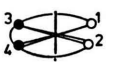


Abb. 3. Erlaubte Positionen des Hydridliganden in zwei Carbonylhydridophosphinvanadium-Komplexen mit pseudo-oktaedrischer Grundstruktur. Für *trans*- $[\text{HV}(\text{CO})_2\text{p}_2\text{p}_4]$ ist der Übergangszustand mit eingezeichnet.

Tab. II. ^1H NMR-spektroskopische Parameter (Hydridbereich) der Hydridokomplexe. Vgl. den Text für die Abkürzungen.

Komplex ○ = P _A ● = P _B	Spinsystem Erlaubte Positionen rel. zu				Kopplung [Hz] (berechnet) beobachtet		Chemische Verschiebung $\delta(^1\text{H})$ [ppm]
	P ¹	P ²	P ³	P ⁴	$J(\text{HP}_A)$	$J(\text{HP}_B)$	
cis-[V(CO) ₄ (p ₁) ₂] 	A ₂ X						
	4t + 4c	4t + 4c	—	—	(34,5)	50,5	—4,09
cis-[V(CO) ₄ p ₂ p ₄] 	A ₂ X						
	4t + 2c	4t + 2c	—	—	(26,0)	25,0	—5,64
fac-[V(CO) ₃ p ₂ p ₄] 	A ₂ BX						
	3t + 2c	3t + 2c	4t + c	—	(29,4)	39,7 (19,2) 20,0	—5,07
trans-[V(CO) ₂ p ₂ p ₄] 	A ₂ B ₂ X						
	2c	2c	2t	2t	(60,0)	112,4 (9,0) 16,7	—3,82

2. Der Hydridligand kann seine Positionen in der in Abb. 3 an zwei Beispielen gezeigten Weise wechseln. Dieser Wechsel erfolgt wahrscheinlich über einen pentagonal-bipyramidalen Zwischenzustand, wie für die Komplexe $[\text{HMo}(\text{CO})_2(\text{p}_2)_2]^+$ diskutiert [13–15]. Eine Röntgenstrukturanalyse des $\text{HV}(\text{CO})_4\text{p}_2(2)$ [16] zeigt, daß in diesem Komplex im kristallinen Zustand die pentagonale Geometrie verwirklicht ist; ihr kommt somit möglicherweise auch Bedeutung in Lösung zu.

3. Positionen des H[−] über Oktaederflächen, deren Kanten von einer oder mehr Chelatbrücken des Phosphinliganden überspannt werden, sind energetisch ungünstig [13] und werden daher ausgeschlossen. In Abb. 3 ist diesem Kriterium Rechnung getragen.

4. Die chemische Nicht-Äquivalenz der Phosphorfunktionen ist auf die ^1H - ^{31}P -Kopplung ohne substantiellen Einfluß. Hierfür sprechen z. B. die identischen Spektren (d. h. gleiche ^1H -chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten) für Komplexe desselben Substitutionstyps mit p₂, cp₃, p₃, pp₃, p₄ und p₂p₄, die über Diphenylalkyl-, Phenyl-dialkyl- oder Trialkylphosphingruppen koordinieren. Das Spinsystem wird dann durch die Zahl der zum H[−] *cis*- bzw. *trans*-ständigen Phosphoratome festgelegt.

Auf der Basis dieses, die Dynamik in den Hydridokomplexen einschränkenden Modells kann die

Spinmultiplizität exakt, die Größe der Kopplungskonstanten wenigstens trendmäßig vorhergesagt werden. Eine Abschätzung der Kopplungskonstanten läßt sich mit Hilfe der Gleichung

$$J(\text{HP}) = (c \cdot J_{\text{cis}} + t \cdot J_{\text{trans}})/(c + t)$$

durchführen. *c* und *t* geben die Anzahl der zu H[−] jeweils *cis*- und *trans*-ständigen P-Atome für alle erlaubten Positionen an (vgl. hierzu Abb. 3). Brauchbare Übereinstimmung zwischen abgeschätzter und beobachteter Kopplung (vgl. Tab. II) erhält man mit $J_{\text{cis}} = 60$ Hz und $J_{\text{trans}} = 9$ Hz.

Natürlich ist mit einem solchen Modell qualitativen Charakters keine sehr genaue Vorhersage der Kopplungsgröße möglich. Die Koinzidenz zwischen berechneter und beobachteter Kopplungskonstante im $\text{HV}(\text{CO})_4\text{p}_2\text{p}_4$ ist auf die Wahl der Werte für J_{cis} und J_{trans} zurückzuführen. Interessant ist nun aber, daß unser Modell für $\text{HV}(\text{CO})_4(\text{p}_1)_2$ (also für den Komplex mit zwei einzähnigen Liganden) eine größere Kopplungskonstante vorhersagt als für $\text{HV}(\text{CO})_4\text{p}_2\text{p}_4$ (und andere disubstituierte Komplexe mit chelatisierendem Phosphin). Während im Chelatkomplex nur sechs Positionen für H[−] möglich sind [Kriterium (3); $J(\text{HP}) = (4J_{\text{trans}} + 2J_{\text{cis}})/6 = 26,0$ Hz], gibt es im offenen Komplex keine Beschränkung durch chelatverbrückte Oktaederkanten und man errechnet $J(\text{HP})$ zu $(4J_{\text{trans}} + 4J_{\text{cis}})/8 = 34,5$ Hz. Die so vorhergesagte stärkere Phosphor-

Wasserstoff-Wechselwirkung im $\text{HV}(\text{CO})_4(\text{p}_1)_2$ wird gefunden, wenngleich der tatsächliche Wert von $J(\text{HP})$ gegenüber dem berechneten noch um 15 Hz größer ist.

Unser Modell gestattet auch eine (dem IR-Spektrum nicht zu entnehmende) vorläufige Entscheidung über die Geometrie des $\text{HV}(\text{CO})_3\text{p}_2\text{p}_4$. Der facialen Anordnung der Liganden im Pseudooktaeder $[J(\text{HP}_A) = (4J_{\text{trans}} + J_{\text{cis}})/5 = 19,2, J(\text{HP}_B) = (3J_{\text{trans}} + 2J_{\text{cis}})/5 = 29,4; P_A$ ist der im Brückenkopf stehende Phosphor] ist danach der meridionalen Konfiguration $[J(\text{HP}_A) = 4J_{\text{trans}}/4 = 9,0, J(\text{HP}_B) = (2J_{\text{trans}} + 2J_{\text{cis}})/4 = 34,5 \text{ Hz}]$ der Vorzug zu geben.

Experimentelles

Allgemeine Arbeitsmethode und Ausgangssubstanzen

Die anionischen Komplexe wurden durch UV-Bestrahlung in Anlehnung an schon früher beschriebene Verfahren [4] aus $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ und dem Phosphin in THF dargestellt. Die Umsetzungen wurden IR-spektroskopisch in Hinblick auf optimierte Ausbeuteführung der jeweils gewünschten Produkte verfolgt.

$[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ wurde aus $[\text{Na}(\text{diglyme})_2][\text{V}(\text{CO})_6]$ (Strem) durch Ausfällen mit $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ in Methanol/Wasser 1:1 erhalten. Ph_2PEt wurde nach Literaturvorschriften dargestellt [17], $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ nach einem zuerst von King beschriebenen Verfahren [6] durch Reduktion von $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ zu $\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$ und Umsetzung mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ unter Katalyse mit KOt-Bu . Kieselgel (reinst, 70–230 mesh ASTM, Merck) wurde 1 h bei Raumtemperatur im Hochvakuum (Quecksilberdiffusionspumpe) abgepumpt, sodann mit N_2 beschickt und in THF aufgeschlämmt.

Sämtliche Operationen wurden in geschlossenen Systemen mit Hg-Sperrventilen (ca. 15 mm) unter N_2 und in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt.

Spektren

IR: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 325, 0,01 M THF oder CH_3CN -Lösungen in 0,1 mm KBr-Küvetten. ^1H : Bruker WH 90, in 5-mm-Röhrchen, gelöst in frisch über K/Na im Vakuum umkondensierten THF- d_6 . $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: Bruker WH 90, in 7,5-mm-Röhrchen, ca. 0,05 M THF oder CH_3CN bei 200 bzw. $233 \pm 2 \text{ K}$. $^{51}\text{V}\{^1\text{H}\}$: Bruker WH 90 (23,66 MHz), 0,05–0,2 M THF oder CH_3CN bei $298 \pm 1 \text{ K}$; Standard VOCl_3 , externer Lock: Aceton- d_6 ; Sweep-Breite 25 kHz, Pulsbreite 5 μs , durchschnittliche Scanzahl 2000; absoluter Fehler für die chemischen Verschiebungen je nach Linienbreite zwischen ± 1 und $\pm 5 \text{ ppm}$.

Tetraethylammoniumpentacarbonyl-(ethyl)diphenylphosphin)vanadat(—I) $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_5\text{EtPPh}_2]$, *cis-Tetraethylammonium-tetracarbonyl-bis(ethyl)diphenylphosphin)-vanadat(—I)* $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4(\text{EtPPh}_2)_2]$ und *Tetracarbonylhydrido-bis(ethyl)diphenylphosphin)-vanadium(+I)* $\text{HV}(\text{CO})_4(\text{EtPPh}_2)_2$

900 mg $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ (2,6 mmol) und 1,3 ml PPh_2Et (6,2 mmol) wurden in 100 ml THF gelöst und bei 40 °C unter Hindurchleiten eines lebhaften N_2 -Stromes 7 h bestrahlt. Die Lösung enthielt dann etwa 70% $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4(\text{EtPPh}_2)_2]$; das Substanzgemisch fällt nach dem Abziehen des Lösungsmittels oder bei Fällung mit *n*-Heptan als zähes, rotes, keine Kristallisationstendenz zeigendes Öl an.

Das so erhaltene Öl wurde mit 10 ml *tert*-Butylchlorid, 5 ml Heptan und 10 ml H_2O (O_2 -frei) versetzt und 4,5 h gerührt, wobei unter Auflösung langsam eine rote organische und eine hellblaue wäßrige Phase entstanden. Erstere wurde abpipettiert und eingedampft, wobei $\text{HV}(\text{CO})_4(\text{EtPPh}_2)_2$ als rotbraunes, sich nach einer halben Stunde grünlich zu verfärben beginnendes Öl anfällt.

Tetraethylammoniumtetracarbonyl[1.2-bis-[bis(β-diphenylphosphinoethyl)phosphino]ethan]-vanadat(—I) $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\{(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}]$ und *Tetraethylammoniumtricarbonyl[1.2-bis[bis(β-diphenylphosphinoethyl)-phosphino]ethan]vanadat(—I)* $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_3\{(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}]$

280 mg $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ (0,80 mmol) und 720 mg p_2p_4 (0,76 mmol) in 100 ml THF wurden 35 min bestrahlt. Zu diesem Zeitpunkt ist nur noch wenig $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_{5\text{p}_2\text{p}_4}]$ aber auch schon etwas dreifach substituierte Verbindung IR-spektroskopisch nachweisbar. Die Lösung wurde von geringen Mengen Zersetzungsprodukt abfiltriert, auf 20 ml eingeeengt und $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{p}_2\text{p}_4]$ durch Zugabe von 25 ml Heptan ausgefällt. Das dabei anfallende Öl verfestigt sich beim Trocknen im Hochvakuum zu einer pulverigen, gelborangefarbenen Masse. Die Reinigung erfolgte durch einmaliges Umfällen aus THF/Heptan.

$\text{C}_{70}\text{H}_{80}\text{NO}_4\text{P}_6\text{V}$ (1236,2)

Ber. P 15,03 V 4,12,
Gef. P 15,2 V 4,0.

In einem zweiten Ansatz wurde 1,5 h bestrahlt, die dunkelrote Lösung filtriert, auf 40 ml eingeeengt und drei Tage bei -25 °C belassen, wobei sich feine, rotbraune Kriställchen von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_3\text{p}_2\text{p}_4]$ auschieden. Weiteres Produkt wurde durch Zugabe von 25 ml Heptan zur Mutterlauge erhalten; die sich dabei in ölgiger Form abscheidende Verbindung verfestigte sich am Hochvakuum.

C₆₉H₈₀NO₃P₆V (1208,2)

Ber. P 15,38 V 4,22,

Gef. P 15,0 V 4,5.

Bei der Umsetzung von [Et₄N][V(CO)₆] und p₂p₄ im Molverhältnis 2:1 wurde kein zweikerniger liganden-verbrückter Komplex erhalten.

Tetracarbonyl{1.2-bis[bis(β-diphenylphosphinoethyl)phosphino]ethan}hydridovanadium(+I)
 $HV(CO)_4\{(Ph_2PCH_2CH_2)_2PCH_2CH_2P-(CH_2CH_2PPh_2)_2\}$ und *Tricarbonyl{1.2-bis[bis(β-diphenylphosphinoethyl)phosphino]ethan}hydridovanadium(+I)*
 $HV(CO)_3\{(Ph_2PCH_2CH_2)_2PCH_2CH_2P-(CH_2CH_2PPh_2)_2\}$

Eine durch Bestrahlung (45 min) von 390 mg [Et₄N][V(CO)₆] und 1100 mg p₂p₄ erhaltene Lösung wurde auf 6 ml eingeeengt, auf eine Kieselgelsäule (20 × 3 cm) gegeben und mit 250 ml THF zügig eluiert. Das Eluat wurde auf 20 ml eingeeengt (Raumtemperatur, Hochvakuum), mit 20 ml Heptan versetzt, und auf 5 ml eingeeengt, wobei ein sich beim Trocknen verfestigendes Öl aus HV(CO)₄p₂p₄ und HV(CO)₃p₂p₄ erhalten wurde.

Reines HV(CO)₃p₂p₄ wurde durch Chromatographie einer auf 3 ml eingeeengten Lösung von [Et₄N][V(CO)₃p₂p₄] (hergestellt durch zweistündige Bestrahlung von 430 mg [Et₄N][V(CO)₆] und 1230 mg p₂p₄) erhalten. Der Komplex verbleibt nach dem Abziehen des Lösungsmittels aus dem Eluat als orangefarbenes Öl.

C₆₁H₆₁O₃P₆V (1078,9)

Ber. P 17,22 V 4,72,

Gef. P 16,8 V 4,3.

Reines HV(CO)₄p₂p₄ erhält man wie folgt: Eine Lösung von [Et₄N][V(CO)₄p₂p₄], hergestellt durch Bestrahlung von 330 mg [Et₄N][V(CO)₆] und 940 mg p₂p₄, wurde auf 20 ml eingeeengt, mit 15 ml Heptan versetzt und auf 15 ml eingeeengt. Hierbei wurde eine

ölige Fällung erhalten, die nach Abdekantieren der überstehenden Lösung mit 10 ml *tert*-Butylchlorid, 5 ml Heptan und 15 ml O₂-freiem Wasser versetzt und 6,5 h bei Raumtemperatur gerührt wurde. Sodann wurden die organischen Lösungsmittel am Vakuum (Raumtemp.) abgezogen, das dabei anfallende orangefarbene Pulver [HV(CO)₄p₂p₄] abfiltriert, zweimal mit je 15 ml Wasser gewaschen und 8 h im Hochvakuum getrocknet.

Dicarbonyl{1.2-bis[bis(β-diphenylphosphinoethyl)phosphino]ethan}hydridovanadium(+I)
 $HV(CO)_2\{(Ph_2PCH_2CH_2)_2PCH_2CH_2P-(CH_2CH_2PPh_2)_2\}$

800 mg [Et₄N][V(CO)₆] (2,3 mmol) und 2280 mg p₂p₄ (2,4 mmol), gelöst in 100 ml THF, wurden 7 h bestrahlt, die Lösung auf 7 ml eingeeengt und auf einer Kieselgelsäule (20 × 3 cm) mit THF eluiert. Die ca. 200 ml Eluat wurden nach eintägigem Stehen bei Raumtemperatur (vollständige Überführung in HV(CO)₃p₂p₄) auf die Hälfte konzentriert, in eine Bestrahlungsapparatur umgefüllt und 2,5 h bestrahlt. Die tiefrotbraune Lösung, die zur Hauptsache HV(CO)₂p₂p₄ enthielt, wurde auf 10 ml eingeeengt und das restliche Lösungsmittel sodann durch Überleiten eines N₂-Stromes entfernt und der Rückstand noch 10 min am Hochvakuum getrocknet. HV(CO)₂p₂p₄ fällt so als dunkelrotes Pulver an.

C₆₀H₆₁O₂P₆V (1050,9)

Ber. P 17,68 V 4,85,

Gef. P 17,3 V 4,8.

Bei Bestrahlungszeiten von mehr als 9 h erhält man nach demselben Aufbereitungsverfahren eine hellrote, durch eine CO-Valenzschwingung bei 1720 cm⁻¹ charakterisierte, pulverige Verbindung.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

- [1] D. Rehder, L. Dahlenburg und I. Müller, J. Organomet. Chem. **122**, 53 (1976); H.-Ch. Bechtold und D. Rehder, *ibid.* **172**, 331 (1979).
- [2] A. Davison und J. E. Ellis, J. Organomet. Chem. **31**, 231 (1971); J. E. Ellis und R. Faltynek, *ibid.* **93**, 205 (1975).
- [3] R. Talay und D. Rehder, Z. Naturforsch. **36b**, 451 (1981).
- [4] D. Rehder und U. Puttfarcken, J. Organomet. Chem. **184**, 343 (1980); *ibid.* **157**, 321 (1978); *ibid.* **185**, 219 (1980).
- [5] W. Roose, D. Rehder, H. Lüders und K. H. Theopold, J. Organomet. Chem. **157**, 311 (1978).
- [6] R. B. King und M. S. Saran, Inorg. Chem. **10**, 1861 (1971).
- [7] D. Rehder, J. Magn. Reson. **38**, 419 (1980).
- [8] P. E. Garrou, Inorg. Chem. **14**, 1435 (1975).
- [9] D. Rehder, W. L. Dorn und J. Schmidt, Trans. Metal Chem. **1**, 233 (1976).
- [10] R. Talay und D. Rehder, Chem. Ber. **111**, 1978 (1978).
- [11] D. Rehder, Bull. Magn. Reson., im Druck.
- [12] P. Meakin, L. J. Guggenberger, F. N. Tebbe und J. P. Jesson, Inorg. Chem. **13**, 1025 (1974).
- [13] S. Datta, B. Dezube, J. K. Kouba und S. S. Wreford, J. Am. Chem. Soc. **100**, 4404 (1978).
- [14] J. A. Connor, P. I. Riley und C. J. Rix, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1977**, 1317.
- [15] P. J. Domaille, B. M. Foxman, T. J. McNeese und S. S. Wreford, J. Am. Chem. Soc. **102**, 4114 (1980).
- [16] T. Greiser, U. Puttfarcken und D. Rehder, Trans. Metal Chem. **4**, 168 (1979).
- [17] J. Meisenheimer, J. Casper, M. Höring, W. Lauter, L. Lichtenstadt und W. Samuel, Annal. Chem. **449**, 213 (1926).