

Journal of Organometallic Chemistry, 232 (1982) 219–227
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PHOSPHIN-STABILISIERTE CARBONYLNITROSYLVANADIUM- VERBINDUNGEN: DARSTELLUNG UND SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN

JAN SCHIEMANN, ERWIN WEISS*, FRITZ NÄUMANN und DIETER REHDER*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-
King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 21. Januar 1982)

Summary

Numerous new complexes of the type $V(CO)_{5-n}(NO)L_n$ have been prepared either by nitrosylation of $[V(CO)_{6-n}L_n]^-$ ($n = 2, 3$) with NOX ($X = Cl, BF_4$) and $[Co(NO)_2Br]_2$, resp., or by reaction of L with “ $V(CO)_5NO$ ” generated in situ. The compounds comprise $n = 1$: $L = PPh_3, PMe_2H, P(OMe)_3$ and $Ph_2PCH_2PPh_2$ (dppm); $n = 2$: $L_2 = 2 PMe_2H, 2 PMe_3, 2 P(OMe)_3$, dppm, $Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$, $Ph_2P(CH_2)_3PPh_2$, $Me_2P(CH_2)_2PMe_2$, $Ph_2As(CH_2)_2AsPh_2$, $o-C_6H_4(AsMe_2)_2$ (diars) and $o-C_6H_4(AsPh_2)PPh_2$; $n = 3$: $L_3 = 1.5$ diars and $CH_3C(CH_2PPh_2)_3$. IR (CO and NO stretching region) and ^{51}V NMR spectra are discussed; for $n = 2$ and 3, the positions of the arsine and phosphine ligands relative to NO are either *cis* for all the ligand functions (arsines) or *cis/trans*.

Zusammenfassung

Zahlreiche neue Komplexe des Typs $V(CO)_{5-n}(NO)L_n$ wurden entweder durch Nitrosylierung von $[V(CO)_{6-n}L_n]^-$ ($n = 2, 3$) mit NOX ($X = Cl, BF_4$) bzw. $[Co(NO)_2Br]_2$ oder durch Umsetzung von L mit in situ erzeugtem “ $V(CO)_5NO$ ” dargestellt. Die Verbindungen umfassen $n = 1$: $L = PPh_3, PMe_2H, P(OMe)_3$ und $Ph_2PCH_2PPh_2$ (dppm); $n = 2$: $L_2 = 2 PMe_2H, 2 PMe_3, 2 P(OMe)_3$, dppm, $Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$, $Ph_2P(CH_2)_3PPh_2$, $Me_2P(CH_2)_2PMe_2$, $Ph_2As(CH_2)_2AsPh_2$, $o-C_6H_4(AsMe_2)_2$ (diars) und $o-C_6H_4(AsPh_2)PPh_2$; $n = 3$: $L_3 = 1.5$ diars und $CH_3C(CH_2PPh_2)_3$. IR- (CO- und NO-Streckschwingungsbereich) und ^{51}V -NMR-Spektren werden diskutiert; für $n = 2$ und 3 sind die Arsin- und Phosphinliganden bezüglich des NO entweder nur *cis*- (Arsine) oder *cis/trans*-ständig.

Einleitung

Metallcarbonylnitrosyl-Verbindungen der Reihe $M(CO)_nNO$ und deren Derivate sind mit $M = \text{Mangan}$ ($n = 4$) und $M = \text{Cobalt}$ ($n = 3$) schon seit langem

bekannt. Das isoelektronische Pentacarbonylnitrosylvanadium wurde dagegen noch relativ wenig untersucht. Hieber et al. [1] erwähnten 1961 die Umsetzung von $V(CO)_6$ mit NO und schlossen aufgrund IR-spektroskopischer Daten auf die Existenz eines thermisch instabilen $V(CO)_5NO$.

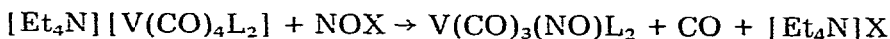
Als erste stabile Nitrosylverbindung konnte Werner [2] den Komplex $V(CO)_4(NO)PPh_3$ durch Reaktion von NO mit $V(CO)_4(PPh_3)_2$ erhalten. Weiterhin beschrieben Hieber und Kummer [3] ein aus " $V(CO)_5NO$ " und Ph_2PPPh_2 erhaltenes, orangefarbenes Bis(tetracarbonylnitrosyl)- μ -tetraphenyldiphosphin-divanadium $\{V(CO)_4NO\}_2-\mu-Ph_2PPPh_2$, welches wegen seiner Zersetzlichkeit nicht näher charakterisiert wurde. Andere Derivate des $V(CO)_5NO$ werden in der Literatur nicht erwähnt.

Bei den nachstehend beschriebenen, systematischen Untersuchungen konnte eine grössere Zahl phosphin-, phosphit- und arsin-substituierter Derivate des $V(CO)_5NO$ isoliert und u.a. spektroskopisch charakterisiert werden. In diesem Zusammenhang wurde auch eine Röntgenstrukturanalyse von $V(CO)_3(NO)(PMe_3)_2$ durchgeführt [4].

Darstellung

Die Darstellung der Verbindungen gelang nach verschiedenen neuen Verfahren.

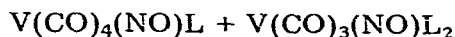
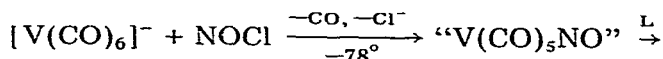
A. Präparativ einfach ist die Umsetzung phosphinsubstituierter Carbonylvanadate mit Nitrosyltetrafluoroborat oder Nitrosylchlorid entspr. der Reaktionsgleichung:



$L = PMe_3$; $L_2 = dppe$ (Bis(diphenylphosphino)ethan, $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$), $dppm$ (Bis(diphenylphosphino)methan, $Ph_2PCH_2PPh_2$); $X = BF_4, Cl$.

Ein Vorteil dieses Verfahrens gegenüber der vorher erwähnten Umsetzung nach Werner besteht darin, dass Carbonylvanadate einfacher zugänglich sind als die paramagnetischen $V(CO)_4L_2$ -Verbindungen. Zur Darstellung monophosphin-substituierter Verbindungen $V(CO)_4(NO)L$ ist Verfahren A nicht geeignet; diese Verbindungen können nach Verfahren B erhalten werden.

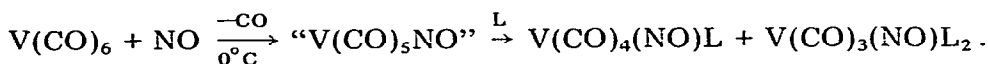
B. Aus $[V(CO)_6]^-$ und NOCl wird bei tiefer Temperatur " $V(CO)_5NO$ " erzeugt und in situ mit Phosphinen umgesetzt:



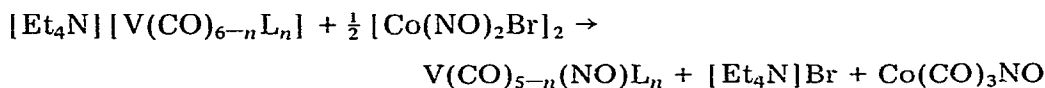
Es wurden auf diese Weise folgende neue Verbindungen dargestellt: $V(CO)_4(NO)P(OMe_3)$, $V(CO)_4(NO)PMe_2H$, $V(CO)_3(NO)dppe$, $V(CO)_3(NO)[P(OMe)_3]_2$ und $V(CO)_3(NO)(PMe_2H)_2$. Dieses Verfahren eignet sich besonders bei Anwesenheit sehr oxidationsempfindlicher Phosphine, z.B. des PMe_2H .

C. Nach der von Hieber und Kummer zuerst angewandten Methode gelang die Isolierung von $V(CO)_4(NO)dppm$, $V(CO)_4(NO)P(OMe)_3$ und $V(CO)_3(NO)-$

$[\text{P(OMe)}_3]_2$ durch die Reaktionsfolge:



D. In guten Ausbeuten (um 50%) gelingt die Darstellung auch durch Nitrosylierung phosphinsubstituierter Carbonylvanadate mit Bis(bromodinitrosylcobalt) gemäss dem Reaktionsschema



Die folgenden Komplexe konnten auf diesem Wege dargestellt werden: $n = 2$: $\text{L}_2 = \text{dmpe}$ (Bis(dimethylphosphino)ethan, $\text{Me}_2\text{P(CH}_2)_2\text{PMe}_2$), dppe , dpae (Bis(diphenylarsino)ethan, $\text{Ph}_2\text{As(CH}_2)_2\text{AsPPh}_2$), dppp (Bis(diphenylphosphino)propan, $\text{Ph}_2\text{P(CH}_2)_3\text{PPh}_2$), diars (1,2-Dimethylarsinobenzol, $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{AsMe}_2$), pab (1-Diphenylarsino-2-diphenylphosphinobenzol, $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{AsPh}_2)\text{PPh}_2$); $n = 3$: $\text{L}_3 = 1.5\text{-diars}$, cp_3 (2,2,2-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan, $\text{CH}_3\text{C(CH}_2\text{PPh}_2)_3$). Die Komplexe mit dppp und dpae sind recht labil und können nicht rein isoliert werden.

Übergangsmetallnitrosyle sind gelegentlich schon als NO-Transfer-Reagentien eingesetzt worden, insbesondere bei der Nitrosylierung von Halogenokomplexen des Eisens, Cobalts, Nickels, Rutheniums und Rhodiums. Als NO-Überträger haben dabei vor allem Bis(dimethylglyoximato)nitrosylcobalt [5] und die Nitrosyltriphenylphosphinkomplexe des Cobalts und Rutheniums [6,7] Verwendung gefunden. Braunstein et al. [8] beschreiben Nitrosylierungen verschiedener Carbonylkomplexe mit Bromonitrosylbis(triphenylphosphin)nickel.

Wir haben kürzlich gezeigt, dass Bromodinitrosylcobalt ein geeignetes Nitrosylierungsmittel bei der Darstellung der Komplexe $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{V(CO)(NO)}_2$ und $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{V(PR}_3)(\text{NO})_2$ aus $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{V(CO)}_4$ bzw. $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{V(CO)}_3\text{PR}_3$ ist [9]. Während die Umsetzungen mit den Cyclopentadienylverbindungen nur unter UV-Bestrahlung erfolgen, reagieren die anionischen Komplexe bereits ab ca. 200 K, wenn wenigstens zwei CO-Liganden in $[\text{V(CO)}_6]^-$ durch Phosphine oder Arsine ersetzt sind. Pentacarbonylkomplexe reagieren nicht. Die relative Stabilität von Pentacarbonylphosphinvanadaten manifestiert sich auch in den früher schon beschriebenen Umsetzungen mit Allylchloriden zu η^3 -Allylverbindungen [10] und bei der Bildung von Hydridokomplexen [11].

Mit den Komplexen $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V(CO)}_4\text{dppm}]$ und $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V(CO)}_4\text{dppb}]$ ($\text{dppb} = \text{Ph}_2\text{P(CH}_2)_4\text{PPh}_2$) erfolgt ebenfalls keine Reaktion. Die 4- und 7-gliedrigen Chelatringe sind, wie ^{51}V -NMR-Untersuchungen zeigten [12], sehr energiereich und lassen offenbar das für die NO/CO-Redistribution erforderliche Zustandekommen eines als Zwischenzustand wahrscheinlichen Zweikernkomplexes [8] nicht zu.

IR-Spektren

Tabelle 1 enthält die $\nu(\text{CO})$ und $\nu(\text{NO})$ Absorptionsbanden der dargestellten Verbindungen. Die $\nu(\text{NO})$ -Absorptionen aller phosphin- und arsin-substituierten Verbindungen liegen erwartungsgemäss bei niedrigeren Wellenzahlen als im " $\text{V(CO)}_5\text{NO}$ " mit $\nu(\text{NO})$ ca. 1700 cm^{-1} [1].

Für *trans*- $[\text{V(CO)}_4(\text{NO})\text{L}]$ (vergl. Fig. 1) sind zwei CO-Banden zu erwarten,

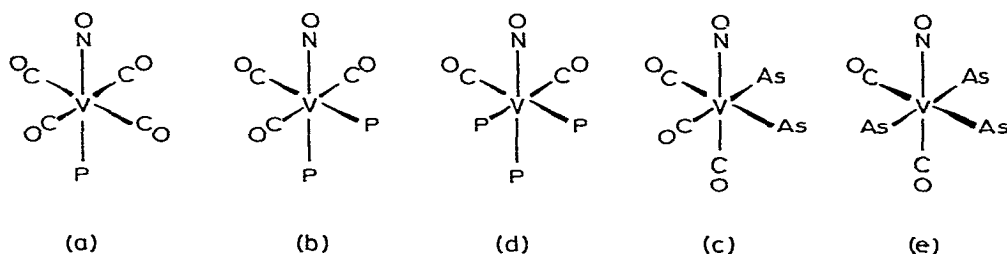


Fig. 1. Geometrische Anordnung der Liganden in den Komplexen $V(CO)_{5-n}L_n$. (a) $n = 1$, (b) und (c) $n = 2$, (d) und (e) $n = 3$. (b) ist durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt [4]. Die Strukturvorschläge (b) und (d) gelten wahrscheinlich für alle Phosphin-, die Strukturen (c) und (e) für alle Arsin-Komplexe.

wovon in einigen Fällen nur eine beobachtet wird.

In den Tricarbonylkomplexen $V(CO)_3(NO)L_2$ ist für die drei CO-Gruppen grundsätzlich eine *faciale* oder *meridionale* Anordnung möglich. Im ersteren Falle ist die NO-Gruppe *cis*-ständig zu den beiden P- bzw. As-Liganden, im zweiten Falle steht NO in *trans*-Position zu einem dieser Liganden (Fig. 1). Eine Entscheidung aufgrund der IR-Spektren (die Komplexe haben in jedem Falle sehr niedrige C_s -Symmetrie) ist nicht möglich. Von den drei zu erwartenden CO-Absorptionen sind jeweils zwei zu einer breiten, besonders intensiven Bande verschmolzen.

TABELLE 1

IR-SPEKTROSKOPISCHE CO- UND NO-VALENZSCHWINGUNGSBANDEN ^a

Komplex	Phase	$\nu(CO)$ (cm^{-1})	$\nu(NO)$ (cm^{-1})
$V(CO)_4(NO)L$			
$L = PPh_3$ [2]	CCl_4	1935 vs	1630 s
dppm	CH_2Cl_2	1955 vs	1620 s
PMe_2H	Cyclohexan	1976 m,sh	1661 s
$P(OMe)_3$	Cyclohexan	1988 m	1661 vs
$V(CO)_3(NO)L_2$			
$L_2 = 2PMe_3$	CH_2Cl_2	2009 m	1914 vs
$2PMe_2H$	Cyclohexan	2000 m	1910 vs
$2P(OMe)_3$	KBr	2010 m	1925 vs
dppm	Film	2000 m	1915 vs
			1870 s,sh
dppe	CH_2Cl_2	2000 m	1920 vs
dppe	THF	2004 m	1919 vs
dppp	THF	1994 m	1937 vs
dmpe	THF	2000 m	1937 vs
pab	Nujol	2009 m	1928 vs
			1918 sh
			1883 vs
dpae	THF	1993 m	1924 vs
diars	THF	202 m	1943 vs
$V(CO)_2(NO)L_3$			
$L_3 = cp_3$	THF	1977 s	1954 s
			1930 sh
1.5-diars ^b	THF	1989 vs	1560 s

^a vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, sh = Schulter. ^b Im Gemisch mit $V(CO)_3(NO)diars$.

⁵¹V-NMR Spektren

Sehr deutliche Variationen zeigen die chemischen Verschiebungen der ⁵¹V-NMR-Signale (Tab. 2). Die Resonanzen liegen um $-1350 \pm \text{ca. } 100 \text{ ppm}$ (Gruppe I) bzw. um etwa -160 ppm (Gruppe II: arsenhaltige Liganden). Für Arsin-komplexe des Vanadiums wird stets eine relative Entschirmung des ⁵¹V-Kernes gegenüber analog gebauten Phosphinkomplexen von etwa 30 ppm beobachtet, was die geringere Ligandenstärke von Arsinen widerspiegelt [13]. Die hier beobachtete Differenz von rund 1200 ppm kann aber nur durch wesentliche strukturelle Unterschiede zwischen den zu Gruppe I bzw. II gehörenden Verbindungen erklärt werden.

In Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von $\text{V}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PMe}_3)_2$ [4] wird für Phosphinkomplexe (Gruppe I) allgemein eine *meridionale* Ligandenanordnung angenommen. In Komplexen mit Arsinliganden, die einen geringeren *trans*-dirigierenden Effekt ausüben als Phosphine, liegt dann sehr wahrscheinlich eine *faciale* Anordnung der Liganden mit den für die Gruppe II charakteristischen Tieffeldverschiebungen der ⁵¹V-NMR-Signale vor. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass die den Nitrosylkomplexen verwandten Verbindungen $(\eta^3\text{-Allyl})\text{V}(\text{CO})_3\text{L}_2$ stets *meridionale* Konfiguration haben [14,15]. Dies ist unabhängig davon, ob L_2 ein zweizähniges Phosphin oder Arsin ist, es werden stets die der Gruppe I entsprechenden $\delta(^{51}\text{V})$ -Werte beobachtet, z.B. $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{dppe}$: -1492 , $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{diars}$: -1461 ppm .

In ganz entsprechender Weise lassen sich nun die erheblichen Unterschiede der $\delta(^{51}\text{V})$ -Werte in den Dicarboxylkomplexen erklären: Im $\text{V}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{cp}_3$ bleibt eine Phosphorfunktion in *trans*-Position zum NO (cp_3 besetzt *faciale* Positionen), im diars-Komplex sind hingegen alle Arsenfunktionen bezüglich des NO *cis*-ständig (die drei AsMe_2 -Gruppen besetzen *meridionale* Positionen: vergl. Fig. 1).

Innerhalb der beiden Gruppen werden Trends beobachtet, die auch aus den ⁵¹V-NMR-Spektren anderer Carbonylphosphinvanadiumkomplexe bekannt sind

TABELLE 2

⁵¹V-NMR-DATEN

Komplex	$\delta(^{51}\text{V})$ (ppm) ^a	J^b (Hz)
$\text{V}(\text{CO})_3(\text{NO})\text{L}_2$		
$\text{L}_2 = 2\text{PMe}_3$ ^c		
dmpe	-1332 ^c (m)	74
dppe	-1480 (m)	145
dppp	-1379 (t)	180
pab	-1340 ^d	^e
diars	-160 ^d	^e
dpae	-187	—
	-140 ^d	—
$\text{V}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{L}_3$		
$\text{L}_3 = \text{cp}_3$	-1242 ^f	^f
1.5 diars	-269	—

^a Der absolute Fehler beträgt ± 1 bzw. (mit ^d gekennzeichnete Komplexe) $\pm 10 \text{ ppm}$; m = Multipllett, t = Tripllett. ^b Kopplungskonstante. ^c Im Gemisch mit wenig $\text{V}(\text{CO})_4(\text{NO})\text{PMe}_3$, $\delta(^{51}\text{V})$ -1460 ppm . ^d Vergl. experimenteller Teil. ^e Nicht aufgelöste, breite Resonanzen (Halbwertsbreiten um 800 Hz). ^f Multipllettstruktur angedeutet.

[12], nämlich eine Abnahme der Abschirmung (a) mit zunehmender CO-Substitution [$V(CO)_4(NO)L > V(CO)_3(NO)L_2 > V(CO)_2(NO)L_3$], (b) mit zunehmend behinderter V—P-Überlappung (Chelat-5-Ring > Chelat-6-Ring > offene Strukturen wie im $V(CO)_3(NO)(PMe_3)_2$) und (c) beim Austausch von Methyl- gegen die schwächer π -bindenden und räumlich anspruchsvolleren Phenylgruppen ($V(CO)_3(NO)dmpe > V(CO)_3(NO)dppe$; $V(CO)_3(NO)diars > V(CO)_3(NO)dpae$).

Experimenteller Teil

Spektroskopische Methoden

IR: Perkin—Elmer 225. Die Messungen wurden in den in Tab. 1 angegebenen Phasen in 0.1 mm KBr-Küvetten durchgeführt. Lösungen waren 0.01–0.02 *M*.

^{51}V -NMR: Bruker WH 90 PFT-Spektrometer bei 23.66 MHz und 298 ± 1 K, Standard: $VOCl_3$, Lock (extern): Aceton- d_6 ; ca. 0.1 *M* THF oder THF/ CH_3CN in 7.5 mm Röhrchen; Pulsbreite 8 μs . Breite Signale (Halbwertsbreiten > 0.5 KHz, in Tab. 2 mit d gekennzeichnet): Bruker SWL 3-100 Breitlinien-Spektrometer mit adaptiertem Varian Messkopf V 4230B (8–16 MHz) bei 16.0 MHz und einem Zentralfeld von 1.428 T; ca. 0.1 *M* THF oder THF/ CH_3CN in 14 mm Röhrchen, Modulation 40 μT .

Darstellungsmethoden

Alle Operationen erfolgten unter strengem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss. Die isolierten Komplexe wurden ca. 4 Stunden bei Raumtemperatur und ca. 0.01 Torr getrocknet.

Methode A

Umsetzungen von $[Et_4N][V(CO)_4L_2]$ mit $NOBF_4$. Eine Lösung von $[Et_4N][V(CO)_4(PMe_3)_2]$ [16] (3.1 g, 7.0 mmol) in Acetonitril (100 ml) wird bei 0°C mit festem $NOBF_4$ (0.9 g, 7.7 mmol) versetzt. Es setzt eine lebhaft CO-Entwicklung ein. Nach 30 Min. Rühren bei 0°C wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand bei 20°C mit insges. 300 ml Toluol mehrfach extrahiert. Das filtrierte Extrakt ergibt nach Einengen bei verm. Druck und Umkristallisation aus 50 ml Hexan dunkelrote Plättchen von $V(CO)_3(NO)(PMe_3)_2$ (0.335 g, 15% d. Th.). In entsprechender Weise wurden die Verbindungen $V(CO)_3(NO)dppe$ (12% d. Th.) und $V(CO)_3(NO)dppm$ (nur Spuren, charakt. durch IR-Spektrum) erhalten.

Umsetzungen von $[Et_4N][V(CO)_4L_2]$ mit $NOCl$. Die in einem Glasgefäß befindliche Lösung von $[Et_4N][V(CO)_4dppe]$ [17] (1.3 g, 1.9 mmol) in THF (130 ml) wird bei $-7^\circ C$ unter Rühren mit einer Hg-Hochdruck-Lampe (125 W) bestrahlt. Innerhalb von 10 Min. tropft man eine Lösung von $NOCl$ (0.12 g, 1.9 mmol) in 20 ml THF zu. Dabei erfolgt Dunkelfärbung und CO-Entwicklung. Nach 45 Min. Rühren wird filtriert, das Lösungsmittel bei Raumtemperatur und verminderter Druck abgezogen und der Rückstand mehrfach mit insgesamt 120 ml Toluol extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus 30 ml Ether erhält man rote Plättchen von $V(CO)_3(NO)dppe$ (0.13 g, 0.23 mmol, 12% d. Th.).

Methode B

Umsetzungen von " $V(CO)_5NO$ " mit Phosphenen. Zu einer Lösung von

$[\text{Na}(\text{diglyme})_2][\text{V}(\text{CO})_6]$ (2.0 g, 4 mmol, Strem Chemicals Inc.) in 50 ml THF tropft man bei -78°C innerhalb von 10 Min. NOCl (0.26 g, 4 mmol), gelöst in 20 ml THF. Es erfolgt lebhaftes CO -Entwicklung und Verfärbung nach dunkelrot. Anschliessend fügt man innerhalb von 10 Min. PMe_2H [18] (0.50 g, 8 mmol) in 10 ml THF hinzu und lässt das Gemisch sich auf Raumtemperatur erwärmen. Nach etwa 2 Stunden wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand mit insgesamt 150 ml Hexan (ca. 30°C) extrahiert. Aus der auf 30 ml eingedampften Lösung kristallisiert bei -30°C orangefarbene Plättchen von $\text{V}(\text{CO})_4(\text{NO})(\text{PMe}_2\text{H})$ (0.05 g, 0.2 mmol, 5% d. Th.). Die eingedampfte Mutterlauge liefert ca. 20 mg eines roten Öls, welches sich IR-spektroskopisch als Gemisch von $\text{V}(\text{CO})_4(\text{NO})(\text{PMe}_2\text{H})$ und $\text{V}(\text{CO})_3(\text{NO})(\text{PMe}_2\text{H})_2$ erweist.

In entsprechender Weise wurden nach Methode B rotes $\text{V}(\text{CO})_4(\text{NO})[\text{P}(\text{OMe})_3]$ (0.035 g, 0.11 mmol, 3% d. Th.) und $\text{V}(\text{CO})_3(\text{NO})\text{dppe}$ (0.12 g, 0.2 mmol, 5% d. Th.) erhalten.

Methode C

In eine Lösung von $\text{V}(\text{CO})_6$ (1.0 g, 4.6 mmol) in 130 ml Cyclohexan leitet man bei 0°C während einiger Minuten NO -Gas (frei von NO_2) ein, worauf sich die Lösung dunkelrot färbt. Anschliessend tropft man unter weiterem Rühren $\text{P}(\text{OMe})_3$ (1.09 ml, 9.2 mmol) zu, lässt auf Raumtemperatur erwärmen und ruht dabei während weiterer 30 Min. Nach Filtrieren zieht man das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ab, extrahiert den Rückstand dreimal mit jeweils 50 ml Hexan (30°C) und engt das Filtrat bis auf 50 ml ein. Beim Abkühlen kristallisieren dunkelrote Nadeln von $\text{V}(\text{CO})_4(\text{NO})[\text{P}(\text{OMe})_3]$ (0.115 g, 0.36 mmol, 8% d. Th.). Aus der weiter eingedampften Mutterlauge erhält man noch rotes $\text{V}(\text{CO})_3(\text{NO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ (0.01 g, 0.024 mmol, 0.5% d. Th.).

Nach Methode C wurde auch orangefarbenes $\text{V}(\text{CO})_4(\text{NO})\text{dppm}$ (0.12 g, 0.21 mmol, 4.6% d. Th.) erhalten.

Methode D

Umsetzungen von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n]$ mit $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Br}]_2$, $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_4\text{dppe}]$ (1.4 g, 2.0 mmol), gelöst in einem Gemisch aus 15 ml CH_3CN und 30 ml THF wird in flüssiger Luft eingefroren und mit einer Lösung von $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Br}]_2$ [19] (0.4 g, 1.0 mmol) in 20 ml THF überschichtet. Das Schlenkrohr wird sodann an ein Quecksilber-Sperrventil (20 Torr) angeschlossen und aus der flüssigen Luft entfernt. Die Reaktion setzt ein, sobald nach dem Auftauen (bei ca. 200 K) eine Vermischung der Lösungen beginnt. Unter Rühren wird die Mischung innerhalb etwa einer Stunde auf Raumtemperatur gebracht und danach sogleich Lösungsmittel und $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit 20 ml THF aufgenommen, von Et_4NBr abfiltriert und mit 20 ml n-Heptan versetzt. Beim Einengen auf ca. 30 ml fällt der grösste Teil des Nitrosylkomplexes als karminrotes, fast reines Pulver aus. Ausbeute an Rohprodukt: 900 mg (80%) nach Umfällen aus THF/Heptan 620 mg (54%) d. Th.

Die Komplexe mit dppe , dppp , dpac , diars , pab und cp_3 werden aus den zugrundeliegenden anionischen Komplexen [13,17,20-21] in analoger Weise in Ausbeuten von 40–50% dargestellt. Im Falle der Umsetzung von $[\text{Et}_4\text{N}]^-$

TABELLE 3

ANALYTISCHE DATEN DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

Verbindung	Summenformel	Mol Gew. (Gef. (ber.))	Schmp (°C)	Analysen (Gef. (ber.)) (%)				
				C	H	N	P	V
$V(CO)_4(NO)dppe$	$C_{19}H_{22}NO_5P_2V$	(577.4)	106 (Zers.)	64.26 (60.32)	4.90 (3.85)	2.00 (2.43)		
$V(CO)_4(NO)PMe_2H$	$C_6H_7NO_5PV$	255 (MS) (255.1)	36	28.22 (28.25)	2.88 (2.77)	5.43 (5.49)		
$V(CO)_4(NO)P(OMe)_3$	$C_7H_9NO_5VP$	317 (MS) (317.1)	29	27.53 (26.51)	4.78 (2.87)	2.66 (4.42)	9.54 (9.77)	14.03 (15.07)
$V(CO)_3(NO)dppe$	$C_{19}H_{24}NO_4P_2V$	(563.3)	123 (Zers.)	60.81 (61.82)	4.56 (4.30)	3.21 (2.49)	10.29 (10.99)	8.39 (9.06)
$V(CO)_3(NO)(PMe_2)_2$	$C_9H_{18}NO_4P_2V$	317 (MS) (317.2)	89	33.86 (34.08)	5.88 (5.73)	4.37 (4.42)		14.33 (15.06)
$V(CO)_3(NO)[P(OMe)_2]_2$	$C_9H_{18}NO_4P_2V$	(413.2)	78	25.82 (26.16)	4.28 (4.40)	3.41 (3.39)		
$V(CO)_3(NO)dpab$	$C_{33}H_{24}AsNO_4PV$	(655.4)		60.32 (60.48)	3.98 (3.60)	2.24 (2.14)	4.53 (4.73)	7.86 (7.77)
$V(CO)_2(NO)CP_3$	$C_{43}H_{39}NO_3P_3V$	(761.6)		67.98 (67.81)	5.03 (5.16)	1.80 (1.84)	11.80 (12.20)	6.82 (6.69)

$[V(CO)_4dppp]$ kann auf einen Zusatz von CH_3CN verzichtet werden. $V(CO)_3(NO)pab$ ist nur wenig in THF/ CH_3CN löslich und fällt bereits während der Reaktion als ziegelrotes Pulver aus. Die Reaktion mit $[Et_4N][V(CO)_4diars]$ führt zu einem viskosen, roten Öl aus $V(CO)_3(NO)diars$ (Hauptprodukt) und $V(CO)_2(NO)(diars)_{1,5}$.

Die Schmelzpunkte und analytische Daten der dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Unterstützung durch Sachmittel.

Literatur

- 1 W. Hieber, J. Peterhans und E. Winter, Chem. Ber., 94 (1961) 2572.
- 2 R.P.M. Werner, Z. Naturforsch., B, 16 (1961) 478.
- 3 W. Hieber und R. Kummer, Z. Naturforsch., B, 20 (1965) 271.
- 4 J. Schiemann und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 232 (1982) 229.
- 5 C.B. Ungerman und K.G. Caulton, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 3862.
- 6 A. Sacco, G. Vasapollo und P. Giannoccaro, Inorg. Chim. Acta, 32 (1979) 171.
- 7 A.P. Gaughan, B.J. Corden, R. Eisenberg und J.A. Ibers, Inorg. Chem., 13 (1974) 786.
- 8 P. Braunstein, J. Dehand und B. Munchenbach, J. Organometal. Chem., 124 (1977) 71.
- 9 F. Nümann und D. Rehder, J. Organometal. Chem., 204 (1981) 411.
- 10 U. Franke und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 121 (1976) 355.
- 11 U. Puttfarcken und D. Rehder, J. Organometal. Chem., 185 (1980) 219.
- 12 D. Rehder, J. Magn. Reson., 38 (1980) 419; D. Rehder, H.-Ch. Bechthold, A. Keçeci, H. Schmidt und M. Siewing, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- 13 W. Roose, D. Rehder, H. Lüders und K.H. Theopold, J. Organometal. Chem., 157 (1978) 311; R. Borowski, D. Rehder und K. von Deuten, J. Organometal. Chem., 220 (1981) 45.
- 14 U. Franke und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 139 (1977) 305.
- 15 U. Franke und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 168 (1979) 311.
- 16 D. Rehder, W.L. Dorn und J. Schmidt, Trans. Metal. Chem., 1 (1976) 233.
- 17 D. Rehder, L. Dahlenburg und I. Müller, J. Organometal. Chem., 122 (1976) 53.
- 18 A. Trenkle und H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch., B, 34 (1979) 642.
- 19 D. Rehder und J. Schmidt, Z. Naturforsch., B, 27 (1972) 625.
- 20 A. Davison und J.E. Ellis, J. Organometal. Chem., 31 (1971) 239; J.E. Ellis und R. Faltynek, ibid., 93 (1975) 205.
- 21 R. Talay und D. Rehder, Z. Naturforsch., B, 36 (1981) 451. D. Rehder und U. Puttfarcken, J. Organometal. Chem., 184 (1980) 343.