Spektroskopische Untersuchungen an Cyclopentadienyl-dinitrosylvanadium-Komplexen $\text{CpV(NO)}_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{Lewis-Base}$)

Spectroscopic Studies with Cyclopentadienyl Dinitrosylvanadium Complexes $\text{CpV(NO)}_2\text{L}$
($\text{L} = \text{Lewis Base}$)

Max Herberhold* und Herbert Trampisch

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth,
Postfach 3008, D-8580 Bayreuth

Z. Naturforsch. **37b**, 614–619 (1982); eingegangen am 13. November 1981

Nitrosylvanadium Complexes, ^{51}V NMR Spectra

Displacement of the CO ligand in $\text{CpV(NO)}_2\text{CO}$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-cyclopentadienyl}$) by various Lewis bases (L) in solution leads to a series of (28) complexes $\text{CpV(NO)}_2\text{L}$ which were characterised by the ^{51}V NMR chemical shift, the ^{13}C and ^1H NMR chemical shifts of the cyclopentadienyl ring, and by the NO stretching frequencies of the two nitrosyl ligands. The chemical shift $\delta(^{51}\text{V})$ varies over the range of *ca.* –1300 and –500 ppm depending on the nature of L , whereas $\delta(^{13}\text{C})$ of the cyclopentadienyl ring varies only between 98 and 102 ppm. The shielding of the ^{51}V and ^{13}C nuclei decreases as the electronegativity of the ligand atom bound to the metal increases in the order $\text{P} < \text{S} < \text{N} < \text{O}$.

Einleitung

Der Komplex $\text{CpV(NO)}_2\text{(CO)}$ (**1**) [1–3] enthält einen labilen CO-Liganden, der in Lösung durch Lewis-Basen (L) verdrängt werden kann. Während die mit **1** isosteren Komplexe $\text{CpCr(NO)}_2\text{(CO)}_2$ und CpMn(CO)_3 der Substitution eines CO-Liganden erst nach photolytischer Decarbonylierung zugänglich sind, spaltet **1** bereits im Dunkeln beim Stehen in koordinierenden Lösungsmitteln ($\text{L} = \text{Tetrahydrofuran, Aceton, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Acetonitril}$) Kohlenmonoxid ab [4]. Dabei wird das primär entstehende 16-Elektronen-Komplexfragment $[\text{CpV(NO)}_2]$ vorübergehend durch das Solvens stabilisiert; durch „stärkere“ Liganden L läßt sich das Solvens seinerseits wieder vom Metall abdrängen. Die so gebildeten Komplexe des Typs $\text{CpV(NO)}_2\text{L}$ sind mit den kürzlich untersuchten [5] Kationen $[\text{CpCr(NO)}_2\text{L}]^+$ isoster.

$\text{CpV(NO)}_2\text{(CO)}$ (**1**)

($\text{L} = \text{Zweielektronenligand}$)

$\text{CpV(NO)}_2\text{L}$

$\text{CpCr(NO)}_2\text{L}^+$

Abkürzungen: $\text{Cp} = \text{Cyclopentadienyl}, \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Herberhold.

0340-5087/82/0500-0614/\$ 01.00/0

Über die Umsetzung von **1** mit tertiären Phosphanen und Phosphiten in THF-Lösung wurde erstmals von Näumann und Rehder [3] berichtet. Es wurde gefunden, daß die Chemische Verschiebung des Zentralmetalls Vanadium im ^{51}V -NMR-Spektrum des gebildeten $\text{CpV(NO)}_2\text{L}$ -Komplexes sehr empfindlich auf die Art des Liganden L anspricht [3, 6]. Die vorliegende Untersuchung erweitert die Reihe der Zweielektronenliganden L auf Lewis-Basen, die über ein freies Elektronenpaar an einem C, N, O oder S-Atom an das Fragment $[\text{CpV(NO)}_2]$ koordiniert werden können. Die Variation des Liganden L im Komplex $\text{CpV(NO)}_2\text{L}$ bewirkt, daß die Chemische Verschiebung $\delta(^{51}\text{V})$ über einen Bereich von mehr als 800 ppm variiert, obwohl sich weder die NMR-Parameter des Cyclopentadienylrings ($\delta(^1\text{H}), \delta(^{13}\text{C})$) noch die Nitrosyl-Valenzfrequenzen ($\nu(\text{NO})$) stark ändern.

Darstellung der Komplexe $\text{CpV(NO)}_2\text{L}$

Die untersuchten Komplexe des Typs $\text{CpV(NO)}_2\text{L}$ sind in Tab. I zusammengestellt; als Ordnungsprinzip dient die Chemische Verschiebung $\delta(^{51}\text{V})$.

Zur Darstellung der Komplexe aus $\text{CpV(NO)}_2\text{(CO)}$ (**1**) und dem jeweiligen Liganden L sind THF oder Aceton als Lösungsmittel besonders geeignet. Die Komplexe mit $\text{L} = \text{Phosphiten, tert. Phosphanen und Isonitrilen}$ lassen sich auch in Hexanlösung darstellen und in Substanz isolieren.

Die Komplexe $\text{CpV(NO)}_2\text{L}$ (Tab. I) sind alle hellrot bis rotbraun. Sie sind luftempfindlich, und ihre

Tab. I. Charakteristische NMR- und IR-Daten der Komplexe $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$.

Nr.	Ligand L im Komplex $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$		NMR-Spektren ^b		$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	IR-Spektren ^c $\nu(\text{NO})$ [cm^{-1}]	
			Metall $\delta(^{51}\text{V})$ [ppm] ^a	Cyclopentadienyl-Ring $\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]			
1	Kohlenmonoxid ^g	CO	— 1292	99,3	5,71	1725	1637
2	Trimethylphosphit	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	— 1265 [623] ^e	98,9	5,47 [2,0] ^f	1694	1599
3	Triphenylphosphit	$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	— 1213 [622] ^e	98,2	4,90 [2,2] ^f	1709	1611
4	Triethylphosphan ^g	$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	— 1170 [403] ^e	98,2	5,45 [2,0] ^f	1681	1585
5	Trimethylphosphan ^g	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	— 1170 [408] ^e	99,0	5,43 [2,0] ^f	1685	1586
6	Tri(<i>n</i> -propyl)phosphan ^g	$\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$	— 1162 [397] ^e	98,3	5,40 [1,8] ^f	1684	1583
7	Cyclohexylisonitril	$\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	— 1157	98,7	5,50	1697	1599
8	<i>tert</i> -Butylisonitril	$\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	— 1152	98,7	5,48	1694	1597
9	Tri(isobutyl)phosphan ^g	$\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	— 1126 [397] ^e	98,6	5,41 [1,8] ^f	1682	1584
10	Triphenylphosphan ^g	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	— 1116 [398] ^e	97,8	5,34 [1,9] ^f	1689	1593
11	Diethylsulfan	$\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	— 877	100,1	5,48	1686	1587
12	Dimethylsulfan	$\text{S}(\text{CH}_3)_2$	— 870	100,1	5,53	1688	1587
13	Thioharnstoff	$\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$	— 854	100,6	5,39	1674	1567
14	Tetrahydrothiophen	$\text{S}(\text{CH}_2)_4$	— 851	100,1	5,53	1686	1575
15	Benzonitril	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	— 822	100,9	5,36	1682	1578
16	[D ₃]-Acetonitril	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{CD}_3$	— 802	100,6	5,49	1693	1588
17	Triethylamin	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	— 797	101,1	5,54	1678	1570
18	Diethylamin	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	— 745	101,3	5,46	1679	1571
19	Pyridin	NC_5H_5	— 744	101,3	5,53	1681	1578
	(19a-i Substituierte Pyridine (Tab. III))		(— 720 bis — 750)	(101,2 bis 101,7)	(5,52 bis 5,64)		
20	Anilin	$\text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$	— 727	101,0	5,36	1677	1580
21	Harnstoff	$\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$	— 618	101,8	5,43	1683	1563
22	Pyridin-N-oxid	ONC_5H_5	— 595	102,1	5,60	1689	1571
23	Dimethylsulfoxid	$\text{O}=\text{S}(\text{CH}_3)_2$	— 583	101,9	5,48	1674	1564
24	Aceton	$\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	— 577	101,8	5,50		
25	Tripiperidylphosphanoxid	$\text{O}=\text{P}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_3$	— 576	101,6	5,38	1672	1568
26	Dimethylformamid	$\text{O}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$	— 575	102,1	5,50	1683	1574
27	Triphenylphosphanoxid	$\text{O}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	— 539	101,7	5,33	1675	1564
28	Tetrahydrofuran	OC_4H_8	— 511 ^d	101,2 ^d	5,54 ^d	1686	1578

^a Alle ^{51}V -NMR-Signale der Komplexe $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$ liegen relativ zum Standard VOCl_3 bei höherem Feld, daher negative Vorzeichen; ^b [D₆]-Aceton; ^c THF; ^d [D₈]-THF; ^e Spin-Spin-Kopplungskonstante $^1J(^{51}\text{V}, ^{31}\text{P})$ [Hz]; ^f Spin-Spin-Kopplungskonstante $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ [Hz]; ^g die Chemischen Verschiebungen $\delta(^{51}\text{V})$ der Komplexe **1**, **4–6**, **9**, **10** entsprechen sehr gut den von Näumann und Rehder [3] in THF gemessenen Werten; auch die $\nu(\text{NO})$ -Valenzfrequenzen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen ($\pm 2 \text{ cm}^{-1}$) überein.

thermische Beständigkeit ist gering, am höchsten noch bei den Verbindungen der Phosphite (**2**, **3**). Die Komplexe mit *tert*-Phosphanen (**4–6**, **9**, **10**), Isonitrilen (**7**, **8**), Aminen (**17–20**) oder Dimethylsulfoxid (**23**) lassen sich zwar isolieren, sind aber bei Raumtemperatur auch unter Argon nur begrenzt haltbar. Die Komplexe mit schwefelhaltigen Liganden (**11–14**), mit Nitrilen (**15**, **16**) und mit den meisten sauerstoffhaltigen Liganden (**21**, **22**, **24–28**) wurden nur in Lösung dargestellt, und die Komplexe mit Aceton (**24**) und THF (**28**) wurden nur im jeweiligen Solvens untersucht. Umsetzungen von **1** mit potentiellen π -Liganden (Cycloocten, Cyclohexa-1,3-dien, Maleinsäureanhydrid oder Tolan) ergaben keine Komplexe des Typs $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$.

Es ist bemerkenswert, daß die (im festen Zustand luftbeständigen) Salze $[\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{L}]\text{PF}_6$, deren Kat-

ion mit $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$ isoster ist, nur mit L = aromatische Amine, Pyridine, Nitrile und Isonitrile erhalten wurden, für L = *tert*-Phosphan aber nicht bekannt sind [5].

Charakterisierung der Komplexe $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$

Von einigen repräsentativen Komplexen wurden Massenspektren aufgenommen (Tab. II). In allen Fällen läßt sich das Molekülion $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}^+$ beobachten; die Fragmentierung verläuft in der Regel unter schrittweiser Abspaltung der beiden NO-Liganden und der Lewis-Base L zum Ion CpV^+ (m/e 116), das bei fast allen Beispielen der Tab. II als Basis-Peak auftritt. Das Ion $\text{CpV}(\text{NO})_2^+$ (m/e 176), das unter Abspaltung des Liganden L gebildet wird, kann nur in geringer Intensität beobachtet werden; nur im Massenspektrum von

Tab. II. Cyclopentadienylvanadium-haltige Fragmente in den Massenspektren einiger Komplexe $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$.

Kom- plex- Nr.	Ligand L	Fragmente, m/e (I_{rel} [%])			$\text{CpV}(\text{NO})_2^+$	$\text{CpV}(\text{NO})^+$	CpV^+	Sonstige
		$\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}^+$	$\text{CpV}(\text{NO})\text{L}^+$	CpVL^+				
2	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	300(39,5)	270(17)	240(100)	176(3)	146(7,5)	116(40)	225(36) $\text{CpVPO}(\text{OCH}_3)_2^+$ 210(3,5) $\text{CpVPO}_2(\text{OCH}_3)^+$ 147(76) $\text{CpV}(\text{OCH}_3)^+$ 132(34) CpVO^+
4	$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	294(41)	264(9)	234(39)		146(23)	116(100)	236(15) $\text{CpV}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$ 208(4) $\text{CpV}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}^+$ 206(26) $\text{CpVP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}^+$ 185(29) 178(14) $\text{CpVP}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2^+$ 157(28)
7	$\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	285(32)		225(34)		146(36)	116(100)	173(36) $\text{CpV}(\text{NO})\text{CNH}^+$ 143(52) $\text{CpV}(\text{CNH})^+$
8	$\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	259(25)	229(1,4)	199(2,5)	176(5)	146(39)	116(100)	203(21) $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{CNH}^+$ 173(44) $\text{CpV}(\text{NO})\text{CNH}^+$ 143(58) $\text{CpV}(\text{CNH})^+$
9	$\text{P}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$	378(50)	348(64)	318(96)	176(3)	146(25)	116(100)	292(11) $\text{CpV}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_2^+$ 262(21) $\text{CpVP}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}^+$
10	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	438(38)	408(38)	378(93)			116(100)	
18	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	249(24)	219(14)	189(76)	176(2)	146(7)	116(100)	158(20) 131(12) CpVCH_3^+
19	NC_5H_5	255(18)	225(9)	195(42)	176(1)	146(6)	116(100)	

$\text{CpV}(\text{NO})_2\text{CO}$ (**1**) [1] dominiert offenbar der primäre Verlust des labilen CO-Liganden. In Tab. II sind die Fragmente zusammengestellt, die mindestens noch die Cyclopentadienylvanadium-Einheit enthalten. Beim weiteren Zerfall unter Fragmentierung des Fünfringes tritt regelmäßig (wie auch bei **1**) das Bruchstück VC_3H_3^+ (m/e 90, I_{rel} 10–20%) auf.

Eine Fragmentierung des koordinierten Liganden L im Massenspektrometer läßt sich bei Phosphit-, Phosphan- und Isonitril-Komplexen des Typs $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$ beobachten. So verliert Trimethylphosphit in **2** eine oder zwei Methylgruppen, während der *tert.*Phosphan-Ligand $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in **4** unter Ethylenabspaltung das sekundäre bzw. primäre Phosphan, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ bzw. $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2$, bilden kann. In ähnlicher Weise kann Tri(isobutyl)phosphan in **9** Isobuten abspalten. Die Isonitril-Liganden in **7** und **8** brechen bevorzugt unter Bildung des Liganden CNH auseinander, der über Stickstoff (als Cyanwasserstoff) oder Kohlenstoff (als Isocyanwasserstoff) an das Metall gebunden sein kann. Im Falle des *tert.*Butylisonitril-Komplexes **8** läßt sich die typische Zerfallsreihe mit der zweimaligen Abspaltung der Masse 30 (NO) mit hoher Intensität ausgehend von $\text{CpV}(\text{NO})_2(\text{CNH})^+$ beobachten. Eine ähnliche Fragmentierung ist auch bei anderen Isonitril-Komplexen beobachtet worden [7, 8].

Die Zusammensetzung der Komplexe $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$ ergibt sich auch eindeutig aus den IR- und NMR-Spektren (Tab. I). Im IR-Lösungsspektrum treten im Bereich terminaler Nitrosyl-Liganden ($1750\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$) zwei Absorptionen für die Dinitrosylvanadium-Gruppierung auf, die in der Frequenz um $100 \pm 20\text{ cm}^{-1}$ differieren. Der Cyclopentadienylring ist besonders klar im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum zu erkennen; im Falle der Komplexe mit Phosphiten (**2**, **3**) und *tert.*Phosphanen (**4–6**, **9**, **10**) wird das ^1H -NMR-Signal durch $^{31}\text{P}\text{--}^1\text{H}$ -Spin-Spin-Kopplung zum Dublett aufgespalten ($^2J_{\text{P,H}} = 2,0 \pm 0,2\text{ Hz}$). Im $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erscheint das Cyclopentadienyl-Signal dagegen stets als Singulett.

Der empfindlichste Nachweis für eine Komplexierung der Lewis-Base L an das 16-Elektronenfragment $[\text{CpV}(\text{NO})_2]$ kommt aus dem ^{51}V -NMR-Spektrum. Auch wenn eine Isolierung des gebildeten Addukts $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$ nicht gelingt, ist die ^{51}V -Resonanz der Lösung ein eindeutiges Kriterium, ob und in welchem Ausmaß die Komplexbildung stattgefunden hat. Die Kopplungskonstante $^1J(^{51}\text{V}, ^{31}\text{P})$ scheint im Falle der Phosphitkomplexe (ca. 620 Hz) deutlich größer zu sein als im Falle der Phosphankomplexe (ca. 400 Hz).

Diskussion der NMR-Spektren

Im ^{51}V -NMR-Spektrum der $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$ Komplexe wird das Signal des Zentralmetalls zunehmend zu niedrigerem Feld verschoben, wenn die Elektronegativität des koordinierenden Atoms im Liganden L von Phosphor ($\chi_{\text{AR}} = 2,06$ nach Allred-Rochow) über Schwefel ($\chi_{\text{AR}} = 2,44$) und Stickstoff ($\chi_{\text{AR}} = 3,07$) zu Sauerstoff ($\chi_{\text{AR}} = 3,50$) ansteigt (Tab. I). Für die $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$ -Komplexe verschiedener Typen von Lewis-Basen L sind auf der $\delta(^{51}\text{V})$ -Skala jeweils bestimmte Bereiche charakteristisch (Abb. 1). In Zweifelsfällen kann die Chemische Verschiebung, $\delta(^{51}\text{V})$, über die Art der Koordination Auskunft geben: So sind Dimethylsulfid, $\text{O}=\text{S}(\text{CH}_3)_2$, oder Dimethylformamid, $\text{O}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, in den Komplexen **23** und **26** über Sauerstoff (und nicht über Schwefel bzw. Stickstoff) an das Metall gebunden, und 4-Cyanopyridin, $\text{NC}_5\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{N}$, in **19 h** wird über den Pyridin-Stickstoff (und nicht über die Cyanogruppe) koordiniert. (Die Bildung eines Zweikernkomplexes mit 4-Cyanopyridin-Brücke wurde nicht beobachtet.)

Es ist schwer abzuschätzen, inwieweit Substituenteneffekte im Liganden L auf die Abschirmung des ^{51}V -Kernes Einfluß nehmen. Ein Vergleich von methyl- und phenyl-substituierten Liganden L

($\text{P}(\text{OR})_3$ (**2/3**), PR_3 (**5/10**), $\text{N}\equiv\text{C}-\text{R}$ (**16/15**) oder $\text{NC}_5\text{H}_4-\text{R}(\text{p})$ (**19 c/19 d**); R = Methyl oder Phenyl) läßt kein konsistentes Bild erkennen. Es ist daher auch kaum möglich, die Akzeptorfähigkeit des Liganden L in Rechnung zu stellen. Offensichtlich liegen die ^{51}V -NMR-Signale der $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$ -Komplexe ausgesprochener „Akzeptorliganden“ wie L = $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ($\delta(^{51}\text{V}) = -1265,6$), CO ($-1292,2$) oder PF_3 (-1499 [6]) bei sehr hohem Feld. Andererseits verschiebt sich das ^{51}V -Signal bei den Komplexen der substituierten Pyridine (**19 a-i**) um so mehr zu niedrigerem Feld, je stärker elektronenziehend der Ringsubstituent Z ist (Tab. III). Der relativ niedrigste Wert wurde mit L = 2-Fluorpyridin beobachtet (**19 i**); mit Pentafluorpyridin konnte kein Komplex des Typs $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$ erhalten werden.

Die Chemische Verschiebung, $\delta(^{13}\text{C})$, der Cyclopentadienyl-Ringliganden ändert sich nur wenig, wenn die Lewis-Base L im Komplex $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$ variiert wird (Tab. I). Immerhin deutet sich – wie bei $\delta(^{51}\text{V})$ – eine Verschiebung des Signals zu niedrigerem Feld an, wenn die Elektronegativität des koordinierenden Atoms in der Reihe $\text{P} < \text{S} < \text{N} < \text{O}$ zunimmt. Der Zusammenhang zwischen den Chemischen Verschiebungen $\delta(^{51}\text{V})$ und $\delta(^{13}\text{C})$ ist in

Abb. 1. Zusammenhang zwischen den chemischen Verschiebungen $\delta(^{51}\text{V})$ und $\delta(^{13}\text{C})$ bei Komplexen des Typs $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$ (Bezifferung wie in Tab. I).

Tab. III. Charakteristische NMR- und IR-Daten der Komplexe $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$ (L = substit. Pyridin).

Nr.	Ligand L	NMR-Spektren ^a			IR-Spektren ^b	
		Metall	Cyclopentadienyl-Ring			
	4-substit. Pyridin	$\delta(^{51}\text{V})$ [ppm]	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$\nu(\text{NO})$ [cm^{-1}]	
19a	Z = OH	—749,0	101,4	5,52	1678	1577
b	CH=CH ₂	—746,5	101,4	5,56	1682	1577
c	C ₆ H ₅	—746,4	101,5	5,64	1681	1574
d	CH ₃	—744,6	101,4	5,53	1682	1577
e	H	—744,1	101,3	5,53	1681	1578
f	CONH ₂	—743,8	101,7	5,57	1684	1581
g	COOCH ₃	—742,3	101,4	5,60	1682	1581
h	CN	—737,6	101,7	5,57	1685	1582
i	2-Fluorpyridin	—721,8	101,2	5,53	1686	1582

^a [D₆]-Aceton; ^b THF.

erster Näherung linear (Abb. 1). Dagegen streut die Chemische Verschiebung der Cyclopentadienyl-Ringprotonen, $\delta(^1\text{H})$, bei den Komplexen **2**, **4–27** ziemlich regellos im Bereich von $\delta = 5,30\text{--}5,60$ ppm. Die besonders hohe Abschirmung der Cp-Ringprotonen im Komplex des Triphenylphosphits (**3**) läßt sich wohl mit einer besonderen Wechselwirkung zwischen einer Phenylgruppe und dem Cyclopentadienylring deuten.

Aus Tab. I ergibt sich, daß die Chemische Verschiebung, $\delta(^{51}\text{V})$, des Zentralmetalls der empfindlichste Parameter ist, mit dem der Einfluß einer Lewis-Base L auf das 16-Elektronen-Komplexfragment [$\text{CpV}(\text{NO})_2$] beschrieben werden kann.

Experimenteller Teil

Für die spektroskopischen Untersuchungen standen folgende Geräte zur Verfügung:

⁵¹V-NMR-Spektren: JEOL FX-90 Q (Messungen in [D₆]-Aceton);

¹³C-NMR-Spektren: JEOL FX-90 Q (Messungen bei —30 °C in [D₆]-Aceton, rel. int. TMS);

¹H-NMR-Spektren: JEOL JNM-PMX-60 (Messungen in [D₆]-Aceton, rel. int. TMS);

IR-Spektren: Perkin-Elmer 297 (Lösungsspektren in THF im Bereich der Nitrosyl-Valenzschwingungen, Kalibrierung mit Polystyrol; 4-fache Dehnung);

Massenspektren: Varian CH 7 (EI-Energie 70 eV).

Die in Tab. I zusammengestellten NMR-Daten wurden an Lösungen der $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$ -Komplexe in [D₆]-Aceton erhalten. Dazu wurden im 5-mm-NMR-Röhrchen 51 mg (0,25 mmol) $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{CO}$ (**1**) in 0,4 ml [D₆]-Aceton gelöst und mit dem zwei- bis

dreifachen Überschuß (0,5–0,75 mmol) der Lewis-Base L versetzt. Beim Stehen (über Nacht) bildet sich unter CO-Abspaltung der gewünschte Komplex $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$; allerdings sind die Reaktionen (insbesondere im Falle von S- und O-Liganden) nicht immer vollständig, und die Lösungen enthalten dann noch unverändertes **1**.

Die $\nu(\text{NO})$ -Valenzfrequenzen wurden in analoger Weise an Lösungen gemessen, die sich aus 10–20 mg **1** in ca. 3 ml THF nach Zugabe von L beim Stehen (über Nacht) gebildet hatten.

Darstellung der Komplexe $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$ – Allgemeine Vorschrift

In einem Schlenkrohr werden unter Argon 204 mg (1 mmol) $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{CO}$ (**1**) in 10 ml THF gelöst und mit 1,5 mmol einer Lewis-Base L versetzt. Die Lösung wird 1–3 Tage bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt, wobei das abgespaltene Kohlenmonoxid über ein Quecksilber-Rückschlagventil entweichen kann. Wenn nach Aussage des IR-Lösungsspektrums **1** nahezu verbraucht ist, wird die Lösung zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Die Hexanlösung wird etwas eingengt und an Kieselgel chromatographiert. Restliches **1** läßt sich mit Hexan, der Komplex $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$ mit Hexan/Dichlormethan-Mischung eluieren. Die Lösung von $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$ wird zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Die Komplexe $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$ fallen bei Kühlung auf —78 °C als orange- bis rotbraune Pulver an.

Cyclopentadienyl-dinitrosyl-triphenylphosphitvanadium (**3**). Die Lösung von 204 mg (1 mmol) **1** und 465 mg (1,5 mmol) $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ in 10 ml THF wird 24 h unter Lichtausschluß gerührt.

Ausbeute: 205 mg (42%) oranges Pulver Zers. ab 90 °C.

C₂₃H₂₀N₂O₅PV (486,32)

Ber. C56,80 H4,15 N5,76 P6,37 V10,47,
Gef. C56,84 H4,19 N5,47 P6,26 V10,3.

Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Rehder,
Univ. Hamburg, für wertvolle Diskussionen und

für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse und
Herrn M. Glaessner, Univ. Bayreuth, für die Auf-
nahme der Massenspektren. Die Deutsche For-
schungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen
Industrie unterstützten unsere Arbeiten durch Sach-
beihilfen.

-
- [1] E. O. Fischer, R. J. J. Schneider u. J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **14**, P 4 (1968).
[2] M. Herberhold, R. Klein u. P. D. Smith, *Angew. Chem.* **91**, 241 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 220 (1979).
[3] F. Näumann u. D. Rehder, *J. Organomet. Chem.* **204**, 411 (1981).
[4] M. Herberhold, W. Kremnitz, H. Trampisch, R. B. Hitam, A. J. Rest u. D. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, im Druck.
[5] F. J. Regina u. A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* **19**, 3803 (1980).
[6] D. Rehder, *Bull. Magn. Reson.*, im Druck.
[7] J. Müller u. M. Herberhold, *J. Organomet. Chem.* **13**, 399 (1968).
[8] J. A. Connor, E. M. Jones, G. K. McEwen, M. K. Lloyd u. J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1246.