Darstellung und spektroskopische Charakterisierung der Acetylenkomplexe $\text{CpV}(\text{CO})_2\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2$ und $\text{CpV}(\text{CO})(\text{L})\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H, Me, Ph, SiMe}_3$; $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{'BuNC}$)

Preparation and Spectroscopic Characterization of the Acetylene Complexes
 $\text{CpV}(\text{CO})_2\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2$ and $\text{CpV}(\text{CO})(\text{L})\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2$

($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H, Me, Ph, SiMe}_3$; $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{'BuNC}$)

H. G. Alt* und H. E. Engelhardt

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

Z. Naturforsch. **40b**, 1134–1138 (1985); eingegangen am 3. Juni 1985

Alkynes, ^{51}V NMR Spectra, ^1H NMR Spectra, ^{13}C NMR Spectra

The photo-induced reaction of $\text{CpV}(\text{CO})_4$ (**1**) ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) with alkynes $\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2$ ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H, Me, Ph, SiMe}_3$) in pentane solution yields the substitution products $\text{CpV}(\text{CO})_2\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2$ (**2**). One CO ligand of complexes **2** is readily displaced by PMe_3 or 'BuNC affording the derivatives $\text{CpV}(\text{CO})(\text{L})\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2$ (**3** (PMe_3), **4** ('BuNC)). Compounds **2–4** are characterized by their IR, ^1H , ^{13}C , ^{51}V NMR and mass spectra. The alkyne in compounds **2–4** shows typical features of a four electron ligand. The barrier for the rotation of the alkyne ligand around the vanadium alkyne bond axis in the complexes **3–4** is comparatively low ($\Delta G^\ddagger = 44.4\text{--}68.3\text{ kJ/mol}$) depending mainly on the steric requirements of the acetylene ligand.

1. Einleitung

Der erste Bericht über die Darstellung der Alkin-komplexe $\text{CpV}(\text{CO})_2\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2$ ($\text{R}^1 = \text{H}$; $\text{R}^2 = \text{H, Pr, Bu 'Bu}$) geht auf Tsumura und Hagihara zurück [1]. Spätere Arbeiten befaßten sich auch mit Diphenylacetylen [2–4] und Bis(pentafluorphenyl)acetylen [3] als Liganden. Unsere bisherigen Untersuchungen über Acetylenkomplexe erstreckten sich vorwiegend auf Verbindungen mit Metallen der 6. Nebengruppe (vgl. [5–8]). Für Vergleichszwecke stellten wir neue $\text{CpV}(\text{CO})_2(\text{alkin})$ -Komplexe sowie $\text{CpV}(\text{CO})(\text{L})$ -(alkin)-Derivate ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{'BuNC}$) her und charakterisierten die Produkte IR-, NMR- und massenspektroskopisch.

2. Darstellung der Komplexe $\text{CpV}(\text{CO})_2\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2$ und $\text{CpV}(\text{CO})(\text{L})\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2$ ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H, Me, Ph, SiMe}_3$; $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{'BuNC}$)

Während die thermische Umsetzung von $\text{CpV}(\text{CO})_4$ (**1**) mit dem Alkin C_2Ph_2 zum Cyclobutadienkomplex $\text{CpV}(\text{CO})_2\text{C}_4\text{Ph}_4$ [2, 9] und unter CO-Druck zur Cyclopentadienonverbindung $\text{CpV}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{Ph}_4\text{CO})$ [10] führt, sind bei der photoinduzierten Umsetzung von **1** mit Alkinen $\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2$ in Pentanlösung bei -10°C die Substi-

tutionsprodukte $\text{CpV}(\text{CO})_2\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2$ (**2**) in guten Ausbeuten zugänglich.

- a:** $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$
b: $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}$
c: $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Ph}$
d: $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Ph}$
e: $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$

Auf diese Weise konnten neben den bereits bekannten C_2H_2 - und C_2Ph_2 -Koordinationsverbindungen erstmalig die Dimethyl-, Phenyl- und Bis(trimethylsilyl)acetylderivate **2b**, **2c** und **2e** erhalten werden. Methylacetylen bildet unter diesen Reaktionsbedingungen einen in Lösung sehr labilen Alkin-komplex.

Die Komplexe **2a–e** reagieren mit Trimethylphosphan oder *t*-Butylisocyanid ('BuNC) in Pentanlösung unter Substitution eines CO-Liganden zu den Substitutionsprodukten $\text{CpV}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2$ (**3a–e**) bzw. $\text{CpV}(\text{CO})(\text{'BuNC})\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2$ (**4a–e**).

* Sonderdruckanforderungen an Dr. H. G. Alt.

Diese CO-Substitution kann auch mit **2d** und C_2H_2 durchgeführt werden, wobei der Bis-alkinkomplex $CpV(CO)(C_2Ph_2)_2$ (**5**) entsteht [2].

Der Versuch, durch Nitrosylierung von **2a** mit $ClNO$ bzw. NO die Nitrosylkomplexe $CpV(C_2H_2)(NO)Cl$ bzw. $CpV(C_2H_2)(NO)NO_2$ darzustellen, schlug fehl. Auch die Einführung von C_2H_2 in den Komplex $CpV(CO)(NO)_2$ gelang nicht.

3. Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 2–4 und Diskussion der Ergebnisse

Die Komplexe **2–4** liegen aufgrund ihrer Massenspektren (vgl. Tab. I) monomer vor. Dies bedeutet, daß sie entweder 16- oder 18-Elektronenkomplexe darstellen, je nachdem, ob das Acetylen als Zwei- oder Vierelektronenligand fungiert.

1H -NMR-Spektren: Bei den Komplexen **2–4** werden die Resonanzsignale der Alkinprotonen zwischen 11 und 12 ppm gefunden (vgl. Tab. I). Diese starke Entschirmung der Acetylenwasserstoffatome ist typisch für alkinische Vierelektronenliganden [11–13]. Der früher [1] für $CpV(CO)_2C_2H_2$ angegebene Wert von $\delta(C_2H_2) = 4,37$ (in $Benzol-d_6$) ist nicht zutreffend. Die Entschirmung der Alkinprotonen in den Komplexen **2** nimmt zu, wenn neben dem Wasserstoff- ein Phenylsubstituent an die $C\equiv C$ -Einheit gebunden ist. Derselbe Effekt wird überraschenderweise auch beobachtet, wenn im Komplex **2** ein CO-Ligand durch PMe_3 oder $tBuNC$ substituiert wird. Ein ähnlicher Trend wird für die chemische Verschiebung der C_5H_5 -Resonanzsignale der Komplexe **3** festgestellt: alkinische Phenylsubstituenten bewirken eine Tieffeldverschiebung des Cp-Signals. Alkinische Methylsubstituenten hingegen erhöhen die Elektronendichte im Cp-Ring und ergeben eine

Hochfeldverschiebung gegenüber dem Cp-Signal des jeweiligen C_2H_2 -Derivats.

Erwartungsgemäß führt auch die Substitution eines CO-Liganden durch PMe_3 zu einer Erhöhung der Elektronendichte im aromatischen Fünfring und zu einer Aufspaltung des Cp-Signals in ein Dublett infolge der P,H-Kopplung. Die drei C_2H_2 -Komplexe **2a**, **3a** und **4a** zeigen nur unwesentlich voneinander abweichende Werte für die chemische Verschiebung der Acetylenprotonen (δ 11,16; 11,32/11,10; 11,31/11,22 ppm), die dazugehörigen Cp-Resonanzsignale hingegen nicht (δ 5,66/5,26/5,32 ppm). Wir schließen daraus, daß die Bindung des Acetylen an das Metall in diesen Komplexen von der Natur der übrigen Liganden kaum beeinflusst wird. Die 1H -NMR-Spektren der chiralen Alkinkomplexe **3** und **4** zeigen eine Temperaturabhängigkeit der Alkinsignale, aus der auf eine intramolekulare Beweglichkeit der Acetylenliganden geschlossen werden darf, und aus der sich die Rotationsbarriere um die Vanadin-Alkin-Bindungsachse bestimmen läßt [14]. Die gefundenen Werte (vgl. Tab. I) für $\Delta G^\ddagger$ bewegen sich zwischen 42,0 und 68,3 kJ/mol und werden offenbar hauptsächlich durch die Sperrigkeit der Alkinliganden bestimmt. Für die C_2H_2 -Komplexe **3a** und **4a** ergeben sich für die Alkinrotation $\Delta G^\ddagger$ -Werte von 44,4 und 48,0 kJ/mol. Dies bestätigt, daß die Liganden PMe_3 und $tBuNC$ nur einen minimalen Einfluß auf die Natur der Alkinbindung ausüben. Den wesentlich höheren Wert für die intramolekulare Beweglichkeit des Bis-(trimethylsilyl)acetylen in **3e** ($\Delta G^\ddagger = 68,3$ kJ/mol) führen wir auf die beiden sterisch anspruchsvollen $SiMe_3$ -Substituenten zurück. Es fällt auf, daß auch die Alkinkomplexe **2b** und **2e** bei tiefer Temperatur ($-80^\circ C$) eine Verbreiterung der Methylsubstituenten-Signale zeigen. Dies weist auf eine gehinderte Rotation der Alkinliganden hin, wobei sich die $C\equiv C$ -Achse der Alkinliganden im Komplex **2** bei tiefer Temperatur offenbar so orientiert, daß sie mit der Symmetrieebene des Moleküls keinen 90° -Winkel bildet.

Tab. I. IR-, ¹H-NMR- und MS-Daten der Komplexe **1–4**.

Komplex	IR ^a		¹ H-NMR ^b		$\delta(\text{PMe}_3)$ bzw. $\delta(\text{'BuNC})$ [<i>J</i> (P,H) in Hz]	ΔG^{ac} [mg/mol]	<i>M_r</i>	Fp. (Zers.) bei [°C]	Au- beim [°C]
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CN})^c$	$\delta(\text{Cp})$ [<i>J</i> (P,H) in Hz]	$\delta(\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2)$					
1 CpV(CO) ₄	2020/1922	–	5,27 ^d	–	–	–			
2a CpV(CO) ₂ (C ₂ H ₂)	1995/1915	–	5,66 ^d	H 11,16	–	–	198	ölilig	51
2b CpV(CO) ₂ (C ₂ Me ₂)	1978/1898	–	5,57 ^d	Me 2,89	–	–	226	ölilig	72
2c CpV(CO) ₂ (HC ₂ Ph)	1992/1918	–	5,74 ^d	H 11,48; Ph 7,44 (m)	–	–	274	31	47
2d CpV(CO) ₂ (C ₂ Ph ₂)	1985/1918	–	5,75 ^d	Ph 7,48 (m)	–	–	350	45	75
2e CpV(CO) ₂ [C ₂ (SiMe ₃) ₂]	1966/1892	–	5,74 ^d	Me 0,38	–	–	342	ölilig	90
3a CpV(CO)(PMe ₃)(C ₂ H ₂)	1855	–	5,26 [2,2]	H 11,32/11,10	0,87 [9,0]	44,4	246	(33)	100
3b CpV(CO)(PMe ₃)(C ₂ Me ₂)	1840	–	5,21 [2,0]	Me 2,89/2,81	0,92 [8,1]	54,5	n	ölilig	100
3c CpV(CO)(PMe ₃)(HC ₂ Ph)	1863	–	5,33 [2,2]	H 11,74; Ph 7,41 (m)	0,93 [8,3]	n	322	ölilig	100
3d CpV(CO)(PMe ₃)(C ₂ Ph ₂)	1870	–	5,32 [2,0]	Ph 7,38 (m)/7,34 (m)	1,00 [8,3]	50,0	398	(35)	100
3e CpV(CO)(PMe ₃)[C ₂ (SiMe ₃) ₂]	1848	–	5,22 [2,2]	Me 0,36/0,22	0,85 [8,1]	68,3	390	n.e.	100
4a CpV(CO)(^t BuNC)(C ₂ H ₂)	1880	2095	5,32	H 11,31/11,22	1,24	48,0	253	ölilig	90
4b CpV(CO)(^t BuNC)(C ₂ Me ₂)	1868	2095	5,24	Me 2,88/2,97	1,28	42,0	280	ölilig	90
4c CpV(CO)(^t BuNC)(HC ₂ Ph)	1886	2100	5,39	H 11,55; Ph 7,48 (m)	1,27	n	329	ölilig	90
4d CpV(CO)(^t BuNC)(C ₂ Ph ₂)	1892	2100	5,46	Ph 7,48	1,27	n	n	ölilig	90
4e CpV(CO)(^t BuNC)[C ₂ (SiMe ₃) ₂]	1885	2095	5,33	Me 0,43/0,21	1,20	51,2	n	ölilig	90

^a In Pentan; ν -Werte in cm⁻¹; ^b in [D₆]-Aceton; bei –70 °C, rel. int. Lösungsmittelsignal (δ 2,04); ^c in [D₆]-Aceton; ^d bei –25 °C; ^e freies ^tBuNC: $\nu(\text{CN}) = 2124 \text{ cm}^{-1}$; m = Multiplett, n = nicht beobachtet, n.e. = nicht eindeutig.

Tab. II. ¹³C-, ²⁹Si- und ⁵¹V-NMR-Daten der Komplexe **1–4**.

Komplex	¹³ C-NMR ^a		$\delta(\text{PMe}_3)$ bzw. $\delta(\text{'BuNC})$ [<i>J</i> (P,C) in Hz]	⁵¹ V-NMR ^b $\delta(\text{V})$ [<i>J</i> (V,P) in Hz]	²⁹ Si-NMR ^c $\delta(\text{Si})$
	$\delta(\text{Cp})$ [<i>J</i> (C,H) in Hz]	$\delta(\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2)$ [<i>J</i> (C,H) in Hz]			
1 CpV(CO) ₄	91,7 ^d	–	–	–1560	
2a CpV(CO) ₂ (C ₂ H ₂)	97,9 [176,8] ^d	197,9	–	– 598	
2b CpV(CO) ₂ (C ₂ Me ₂)	97,8 ^d	204,2/19,9	–	– 658	
2c CpV(CO) ₂ (HC ₂ Ph)	98,0 ^d	207,7/199,4 Ph: 137,8/130,4/129,6/129,4	–	– 633	
2d CpV(CO) ₂ (C ₂ Ph ₂)	98,4 ^d	209,2 Ph: 140,9/129,3/128,6/127,8	–	– 626	
2e CpV(CO) ₂ [C ₂ (SiMe ₃) ₂]	98,3 ^d	209,8/0,8	–	– 265	–4,3
3a CpV(CO)(PMe ₃)(C ₂ H ₂)	96,0 [173,8]	201,0/200,7 [202]	19,8 [22,5]	– 470 [342]	
3b CpV(CO)(PMe ₃)(C ₂ Me ₂)	95,7	207,2/204,3; 12,2/10,1	19,3 [20,5]	– 553 [342]	
3c CpV(CO)(PMe ₃)(HC ₂ Ph)	96,2	204,5 Ph: 139,8/129,3/128,9/127,8	19,8 [22,2]	– 490	
3d CpV(CO)(PMe ₃)(C ₂ Ph ₂)	96,1	212,3/211,8 ^e ; Ph: 142,8, 140,7/131,9/128,9/128,8/ 128,0/127,5/126,8	19,3 [22,2]	– 498	
3e CpV(CO)(PMe ₃)[C ₂ (SiMe ₃) ₂]	95,5	224,9; 1,7/1,3	19,9 [21,5]	– 260 [244]	–7,1/–8,
4a CpV(CO)(^t BuNC)(C ₂ H ₂)	96,2 [172,7]	197,1 [205,1]	58,3/29,5	– 505	
4b CpV(CO)(^t BuNC)(C ₂ Me ₂)	96,1	199,7; 15,1/9,0	58,7/30,1	– 586	
4c CpV(CO)(^t BuNC)(HC ₂ Ph)	96,2	201,8; Ph: 140,8/138,2/ 132,1/129,2/128,9/122,3	58,5/29,8	– 513	
4d CpV(CO)(^t BuNC)(C ₂ Ph ₂)	96,7	212,1; Ph: 144,9/140,3/ 131,7/129,1/128,8/127,2/ 127,0/123,0	58,7/29,8	– 487	
4e CpV(CO)(^t BuNC)[C ₂ (SiMe ₃) ₂]	95,9	215,9; 1,3/0,6	58,1; 30,4	– 216	–7,1/–7,

^a In [D₆]-Aceton; bei –70 °C, rel. int. Lösungsmittelsignal (δ 29,75); ^b in [D₆]-Aceton; bei –10 °C, rel. ext. VOCl₃ (δ 0 ppm); ^c in [D₆]-Aceton; rel. int. TMS; ^d bei –25 °C; ^e ²*J*(P,C) = 1,7 Hz.

Allerdings scheint im Komplextyp **2** die Rotationsbarriere für die Alkinliganden noch niedriger zu liegen als in **3** und **4**, weil selbst bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Rotation nicht „eingefroren“ werden konnte. Die von 90° abweichende Orientierung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Achse in den Komplexen **2** wurde auch aus Photoelektronenspektren der Komplexe $\text{CpV}(\text{CO})_2(\text{alkin})$ abgeleitet [15]. Die $\Delta G^{\ddagger}$ -Werte, die Aufschluß über das Maß der Rückbindung $\text{M}\rightarrow\text{Alkin}$ geben, liegen bei den Komplexen **2–4** in einem Bereich, der auch für die gehinderte Rotation von olefinischen oder alkinischen Zweielektronenliganden, wie z. B. in den Komplexen $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NO})$ ($\Delta G^{\ddagger} = 47,7\text{ kJ/mol}$ [16]), $\text{CpCr}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{NO})$ ($\Delta G^{\ddagger} = 52,3\text{ kJ/mol}$ [17]) oder beim Kation $[(\text{PPh}_3)_2\text{Os}(\text{CO})(\text{NO})(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$ ($\Delta G^{\ddagger} = 48,1\text{ kJ/mol}$ [18]) gefunden wird. Bei den Komplexen $\text{CpW}(\text{CO})(\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2)\text{R}$ ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H, Me, Ph}$; $\text{R} = \text{Me, Et, Pr, Bu}$), in denen das Alkin als Vierelektronenligand vorliegt, waren für $\Delta G^{\ddagger}$ Werte zwischen 70 und 80 kJ/mol bestimmt worden [8]. Demnach kann die Höhe der Rotationsbarriere nicht eindeutig als Unterscheidungsmerkmal für alkinische Zwei- und Vierelektronenliganden herangezogen werden.

^{13}C -NMR-Spektren: Den ^{13}C -NMR-Spektren der Vanadinkomplexe **2–4** (vgl. Tab. II) kommt nur begrenzte Aussagekraft zu, weil aufgrund der Spin-Spin-Wechselwirkung der ^{13}C -Kerne der Carbonyl- und Alkinliganden mit den Vanadinkernen (Kernspin $I = 7/2$; Kernquadrupolmoment) verbreiterte Signale auftreten, die sich nicht immer eindeutig bestimmen lassen. Aus demselben Grund kann auch im ^{31}P -NMR-Spektrum der Komplexe **3** kein Signal beobachtet werden. Bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ lassen sich von allen Alkin Komplexen im Bereich von 197–225 ppm (vgl. Tab. II) Acetylenkohlenstoff-Signale erkennen, die aufgrund ihrer Verbreiterung auch bei den chiralen Komplexen **3** und **4** nicht immer aufgespalten vorliegen. Neben der Tieffeldverschiebung der Signale ist auch die kleine $^1J(\text{C,H})$ -Kopplung (**3a**: 202 Hz) charakteristisch für alkinische Vierelektronenliganden (vgl. [8]). Die chemische Verschiebung der Cp-Resonanzsignale bewegt sich nur innerhalb kleiner Toleranzen. Erwähnenswerte Verschiebungen zu höherem Feld werden nur bei den PMe_3 - und $^t\text{BuNC}$ -Derivaten **3** und **4** festgestellt.

^{51}V -NMR-Spektren: Die ^{51}V -NMR-Spektroskopie eignet sich aufgrund der hohen Häufigkeit (99,76%) und der kurzen Relaxationszeit des ^{51}V -Kerns vorzüglich zur Charakterisierung der Komplexe **2–4**.

Aufgrund des Quadrupolmoments des ^{51}V -Kerns kommt es zu einer Signalverbreiterung, die allerdings durch einen großen Meßbereich (ca. 2000 ppm) kompensiert wird (vgl. [19]). Es fällt auf, daß die Komplexe **2–4** bei weit tieferem Feld (-265 bis -585 ppm) ihr ^{51}V -Signal zeigen als die Stammverbindung **1** (-1560 ppm , rel. ext. VOCl_3). Bei den PMe_3 -Derivaten findet man V,P-Kopplungen zwischen 293 und 342 Hz, so wie dies auch von anderen Phosphankomplexen des Vanadins bekannt ist [20].

Die ^{13}C -NMR-Signale der Cp-Liganden und die ^{51}V -NMR-Signale der Komplexe **2–4** ergeben keine Relation wie bei den Komplexen $\text{CpV}(\text{NO})_2\text{L}$ ($\text{L} = n\text{-Donor}$) [21], sondern streuen regellos.

IR-Spektren: Die IR-Spektren der Komplexe **2a–e** zeigen jeweils zwei scharfe, etwa gleich intensive Absorptionen für die beiden Carbonylliganden (vgl. Tab. I). Während die Phenylacetylen- und Diphenylacetylen-Komplexe **2c** und **2d** fast identische CO-Banden aufweisen, beobachtet man für das Dimethylacetylen- (**2b**) und besonders für das Bis(trimethylsilyl)acetylen-Derivat (**2e**) $\nu(\text{CO})$ -Banden, die nach niedriger Energie verschoben sind. Dies deutet auf eine erhöhte Metall $\rightarrow$ Kohlenmonoxidligand-Rückbindung hin, die durch diese Alkinliganden bewirkt wird. Bei den Monocarbonylverbindungen **3a–e** und **4a–e** liegen die $\nu(\text{CO})$ -Banden bei den Bis(trimethylsilyl)acetylen-Derivaten am niedrigsten (1848 und 1870 cm^{-1}) und bei den Diphenylacetylen-Derivaten am höchsten (1870 und 1892 cm^{-1}). Eine zusätzliche Sonde im Molekül stellt die $\nu(\text{CN})$ -Bande der Isonitrilkomplexe **4** dar: sie liegt in allen Komplexen nur unwesentlich tiefer ($2095\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$) als im freien $^t\text{BuNC}$ ($\nu(\text{CN})$: 2124 cm^{-1}) und zeigt somit an, daß sich die Elektronendichte im Isonitrilliganden bei der Komplexbildung nur unwesentlich ändert.

4. Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren über Natrium/Kaliumlegierung getrocknet und unter Stickstoff destilliert. Die Reaktionslösungen wurden in einem Schlenkrohr bei Normaldruck mit einem Quecksilber-Mitteldruckbrenner Hanovia L 450 W bestrahlt. Die IR-Spektren wurden an einem Spektrometer Perkin-Elmer Modell 297, die NMR-Spektren an einem FT-NMR-Spektrometer JEOL FX 90Q aufgenommen. Die Ausgangsverbindung $\text{CpV}(\text{CO})_4$ (**1**) wurde nach bekannter Literaturvorschrift [22, 23] dargestellt.

*Darstellung der Komplexe**CpV(CO)₂R^IC₂R² (2a–e)*

230 mg (1 mmol) **1** wurden in etwa 300 ml Pentan gelöst. Die Lösung wurde mit einem Überschuß des Alkins versetzt und 30 min lang (bei C₂Ph₂ und C₂(SiMe₃)₂ 60 min lang) bei –10 °C bestrahlt. Bei Verwendung von C₂H₂ wurde die Reaktion in einem Druckschlenkrohr durchgeführt, wobei vor Reaktionsbeginn das über der Lösung befindliche Volumen mit C₂H₂ unter Normaldruck gefüllt wurde. Die Reaktionslösung wurde nach der Bestrahlung über Filterflocken filtriert und zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in wenig Pentan aufgenommen, nochmals über Filterflocken filtriert, und dann wurde das Lösungsmittel abgezogen. Die grünen Komplexe **2a–e** wurden dabei in meist öligler Konsistenz erhalten (vgl. Tab. I).

*Darstellung der Komplexe**CpV(CO)(PMe₃)R^IC₂R² (3a–e)*

Eine Lösung von 150–200 mg der jeweiligen Alkinverbindung **2** in etwa 50 ml Pentan wurde auf –78 °C abgekühlt, mit einigen Tropfen Trimethylphosphan versetzt und über Nacht auf Trockeneis

gestellt. Dann wurde die Reaktionslösung zur Trockne gebracht. Der meist kristalline grüne Rückstand wurde im Hochvakuum getrocknet. Ausbeuten: quantitativ (vgl. Tab. I).

*Darstellung der Komplexe**CpV(CO)(^tBuNC)R^IC₂R² (4a–e)*

Eine Lösung von 150–200 mg des jeweiligen Alkincomplexes **2** in 50 ml Pentan wurde bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge ^tBuNC versetzt und 5 min lang gerührt. Die erhaltenen braunen Reaktionslösungen wurden zur Trockne gebracht, und der Rückstand wurde im Hochvakuum getrocknet. Die Komplexe **4** zersetzen sich auch bei –30 °C bereits innerhalb weniger Tage.

Herrn Prof. Dr. D. Lichtenberger, University of Arizona, USA, und Herrn Prof. Dr. D. Rehder, Universität Hamburg, danken wir für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und der Fa. Knapsack/Hoechst für die großzügige Gabe von Trimethylphosphoniumchlorid.

- [1] R. Tsumura und N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 1901 (1965).
- [2] A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und A. A. Pasynskii, *Dokl. Chem.* **182**, 789 (1968); *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1968**, 2664.
- [3] D. F. Foust und M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **239**, 321 (1982).
- [4] M. Hoch und D. Rehder, *J. Organomet. Chem.* **288**, C25 (1985).
- [5] H. G. Alt und W. Stadler, *Z. Naturforsch.* **32b**, 144 (1977).
- [6] H. G. Alt, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1139 (1977).
- [7] H. G. Alt, M. E. Eichner und B. M. Jansen, *Angew. Chem.* **94**, 868 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 861 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1826.
- [8] H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **288**, 149 (1985).
- [9] A. I. Gusev, G. G. Aleksandrov und Y. T. Struchkov, *J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)* **10**, 556 (1969).
- [10] A. A. Pasynskii, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und A. N. Nesmeyanov, *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)* **185**, 253 (1969).
- [11] J. W. McDonald, W. E. Newton, C. T. C. Creedy und J. L. Corbin, *J. Organomet. Chem.* **92**, C25 (1975).
- [12] B. C. Ward und J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1532 (1980).
- [13] J. L. Templeton, P. B. Winston und B. C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7713 (1981).
- [14] G. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 219 (1970).
- [15] D. Lichtenberger, private Mitteilung.
- [16] H. Alt, M. Herberhold, C. G. Kreiter und H. Strack, *J. Organomet. Chem.* **77**, 353 (1974).
- [17] M. Herberhold, H. Alt und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **42**, 413 (1972).
- [18] J. Ashley-Smith, B. F. G. Johnson und J. A. Segal, *J. Organomet. Chem.* **49**, C38 (1973).
- [19] D. Rehder, *Magn. Reson. Rev.* **9**, 125 (1984).
- [20] D. Rehder, H.-C. Bechthold, A. Kececi, H. Schmidt und M. Siewing, *Z. Naturforsch.* **37b**, 631 (1982).
- [21] H. Trampisch, Dissertation 1982, Universität Bayreuth.
- [22] E. O. Fischer und W. Hafner, *Z. Naturforsch.* **9b**, 503 (1954).
- [23] E. O. Fischer und S. Vigoureux, *Chem. Ber.* **91**, 2205 (1958).