

zeigen, daß in den Molekeln keine NH-Gruppen enthalten sind. Die Absorption der S—S-Bindung liegt bei  $475\text{ cm}^{-1}$ . Eine Bande bei  $1010\text{ cm}^{-1}$  kann der N—N-Bindung zugeordnet werden.

Das Massenspektrum von (2) zeigt neben der Molekelspitze wichtige Bruchstücke der Zusammensetzungen  $(\text{NCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_4\text{N}_2\text{H}$  und  $(\text{NCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_4\text{H}$ . Der Abbau von (3) im Massenspektrometer verläuft in den ersten Schritten nach dem gleichen Schema. Die größten Bruchstücke haben hier die Zusammensetzung  $\text{S}_6\text{N}_2\text{H}$  und  $\text{S}_6\text{H}$ . Die Erhaltung der N—N-Bindung, die im Massenspektrum an der gemeinsamen Abspaltung von zwei N-Atomen zu erkennen ist, konnte auch durch Abbaureaktionen sichergestellt werden. Bei der Entschwefelung von (2) und (3) mit Raney-Nickel entsteht (1).

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

0.02 mol (1) werden zusammen mit 0.04 mol Triäthylamin in wasserfreiem Dioxan gelöst und auf 200 ml aufgefüllt. 0.02 mol  $\text{S}_n\text{Cl}_2$  ( $n = 2$  oder 6) oder (4) (Titration nach Böhme und Schneider<sup>[5]</sup>) werden mit wasserfreiem Äther auf 200 ml verdünnt. Man läßt die beiden Lösungen gleichzeitig innerhalb 4 Std. unter kräftigem Rühren in 1.5 Liter wasserfreien Äther tropfen. Die Lösung wird nach Beendigung der Reaktion filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Nach Aufnahme mit wenig Dichlormethan kann etwas (1) abfiltriert werden. Es wird chromatographisch aufgearbeitet.

Eingegangen am 23. September 1970 [Z 293]

[\*] Prof. Dr. K.-H. Linke, Dipl.-Chem. H. Lingmann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
5 Köln, Zulpicher Straße 47

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. Fehér danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

[1] 21. Mitteilung der Reihe der Beiträge zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate. — 20. Mitteilung: K.-H. Linke u. J. Göhausen, Chem. Ber., im Druck.

[2] F. Ephraim u. H. Piotrowski, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 386 (1911).

[3] F. Fehér, J. Goebell u. F. R. Minz, Z. anorg. allg. Chem. 342, 146 (1966).

[4] Für die Hilfe bei den chromatographischen Arbeiten danken wir Herrn Dipl.-Chem. W. Weskamp.

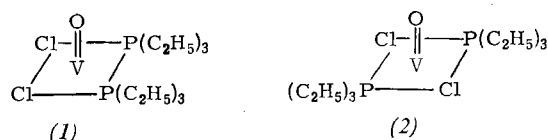
[5] H. Böhme u. E. Schneider, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 483 (1943).

## ESR-Untersuchungen von Vanadyl-Phosphor-Komplexen<sup>[1]</sup>

Von Gisela Henrici-Olivé und S. Olivé<sup>[\*]</sup>

Das in Toluol unlösliche Vanadylchlorid kann durch überschüssiges Triäthylphosphin ( $\text{P}/\text{V} \geq 4$ ) in Lösung gebracht werden. Die Lösung zeigt das in Abb. 1a dargestellte ESR-Spektrum. Aus der Intensität des Signals kann abgeschätzt werden, daß alles eingesetzte Vanadium in der signalgebenden Form vorliegt. Das Signal ist charakteristisch für die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons des  $\text{V}(\text{IV})$  mit dem  $^{51}\text{V}$ -Kern (Kernspin  $I = 7/2$ ) und mit zwei gleichwertigen  $^{31}\text{P}$ -Kernen ( $I = 1/2$ ), wobei letztere die Triplett-Aufspaltung (1:2:1) der acht Vanadium-Linien bewirkt. Die ESR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 1 (Zeile 1) zusammengestellt. Sie sind mit Struktur (1) oder (2) vereinbar.

Mit Triäthylphosphit anstelle des Phosphins tritt ebenfalls Lösung des  $\text{VOCl}_2$  ein, das ESR-Spektrum zeigt aber überwiegend das Signal des  $\text{VOCl}_2$  (acht nicht aufgespaltene



Linien), überlagert von einem Dublett-Signal geringer Intensität (ein Phosphorkern,  $a_p \approx 110\text{ MHz}$ ). Bei Zugabe von Äthylaluminiumdichlorid ( $\text{Al}/\text{V} \geq 6$ ) entsteht jedoch momentan ein Triplett-Signal (Abb. 1b sowie Zeile 2 in Tab. 1). Vermutlich ist der Lewis-Säure-Charakter von

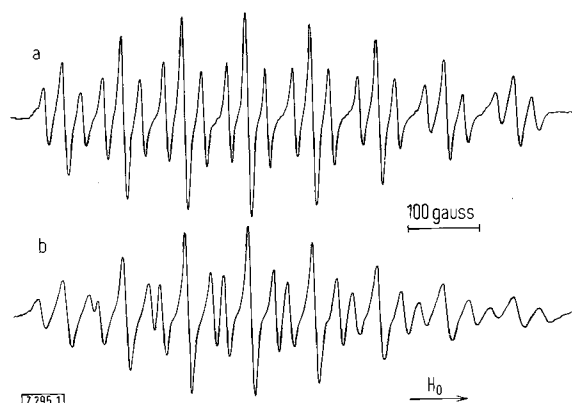


Abb. 1. ESR-Signale von Vanadyl-Phosphor-Komplexen in Toluol,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $[\text{VOCl}_2] = 7 \cdot 10^{-3}\text{ mol/Liter}$ .

a)  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}] = 4 \cdot 10^{-2}\text{ mol/Liter}$ ;

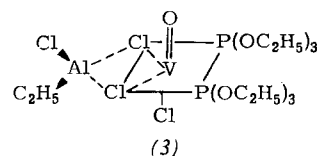
b)  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}] = 4 \cdot 10^{-2}\text{ mol/Liter}$ ;  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlCl}_2] = 7 \cdot 10^{-2}\text{ mol/Liter}$ .

Tabelle 1. ESR-Daten der untersuchten Komplexe, korrigiert für Effekte 2. Ordnung. Lösungsmittel: Toluol.

Nr.	System	g-Wert	$a_V$ (MHz)	$a_P$ (MHz)
1	$\text{VOCl}_2/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$	$1.981 \pm 0.001$	$250 \pm 2$	$71 \pm 1$
2	$\text{VOCl}_2/(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlCl}_2$	$1.980 \pm 0.001$	$254 \pm 2$	$100 \pm 1$
3	$\text{VO}(\text{acac})_2/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlCl}_2$	$1.981 \pm 0.001$	$250 \pm 2$	$71 \pm 1$
4	$\text{VO}(\text{acac})_2/(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlCl}_2$	$1.981 \pm 0.001$	$252 \pm 2$	$101 \pm 1$
5	$\text{VOCl}_2$ [a]	$1.968 \pm 0.001$	$300 \pm 2$	—
6	$\text{VO}(\text{acac})_2$ [a]	$1.970 \pm 0.001$	$287 \pm 2$	—
7	System 4 + THF	$1.965 \pm 0.001$	$300 \pm 2$	—

[a] Gemessen in Tetrahydrofuran, zum Vergleich mit Nr. 7.

$\text{VOCl}_2$  zu gering, als daß mit der schwächeren Base  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$  eine vergleichbare EDA-Wechselwirkung zustande kommen könnte. Durch Komplexbildung des  $\text{VOCl}_2$  mit dem Äthylaluminium aber wird die Elektronendichte am Vanadium vermindert, sodaß sich nun eine ESR-wirksame Wechselwirkung V—P einstellen kann. Eine mögliche Formulierung, die der Gleichwertigkeit der beiden P-Kerne Rechnung trägt, wäre Struktur (3).



Vanadylacetylacetonat  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  liefert weder mit Phosphin, noch mit Phosphit ein ESR-Signal, das eine Wechselwirkung mit Phosphorkernen anzeigen würde. Vielmehr wird das unveränderte Acht-Linien-Signal des  $\text{VO}(\text{acac})_2$  beobachtet. Bei Zugabe von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlCl}_2$  aber erscheinen auch hier nahezu momentan Triplett-Spektren, die mit Abb. 1a (für Äthylphosphin) und 1b (für Äthylphosphit) innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen (siehe Tab. 1). Durch Tetrahydrofuran können diese Komplexe zersetzt werden. Das dann wieder auftretende Vanadyl-Signal ist aber nicht mehr das des  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , sondern eher dem des  $\text{VOCl}_2$  ähnlich (Zeile 7 in Tab. 1). Wir deuten diese Befunde dahingehend, daß die (acac)-Liganden gegen Cl-Liganden ausgetauscht und der oben erwähnte Brückenkomplex gebildet werden müssen, um die Elektronendichte am Vanadium auf das erforderliche Maß herabzusetzen. Diese Vorgänge verlaufen offenbar sehr rasch.

Vergleich der  $a_P$ -Werte in Tab. 1 zeigt, daß in den Phosphit-Komplexen das ungepaarte Elektron eine höhere Auf-

enthaltswahrscheinlichkeit am Ort des Phosphorkerns hat. Phosphite sind bessere  $\pi$ -Acceptoren und schlechtere  $\sigma$ -Donatoren als die entsprechenden Phosphine. Die Elektronen, welche die koordinative  $\pi$ - und  $\sigma$ -Bindung zwischen Übergangsmetall und Phosphorverbindung bewerkstelligen, sind also beim Phosphit, im Vergleich zum Phosphin, etwas mehr zum Phosphoratom hin verschoben. Das höchste besetzte Molekularorbital des Komplexes (frontier orbital), welches das ungepaarte Elektron beherbergt, spiegelt somit auch hier die allgemeinen Donator-Acceptor-Eigenschaften der Liganden wider. Ähnliches wurde bereits bei anderen Komplexen beobachtet [2].

In allen Fällen, in denen Alkylaluminium in der Reaktionslösung vorhanden ist, wird Reduktion  $V(IV) \rightarrow V(III)$  festgestellt, welche nach der ersten Ordnung in Bezug auf die Konzentration des  $V(IV)$  verläuft. (Meßgrößen: magnetische Suszeptibilität und Intensität des ESR-Signals.) Die Reduktion ist sehr langsam für den Phosphin-Komplex (Halbwertszeit etwa 200 Std.), deutlich schneller für den Phosphit-Komplex ( $t_{1/2} \approx 50$  Std.), und um Größenordnungen schneller, wenn Diäthylaluminiumchlorid anstelle von Äthylaluminiumdichlorid eingesetzt wird ( $t_{1/2} \approx 10$  min für den Phosphit-Komplex aus  $VO(acac)_2$ ). Die Reduktion erfolgt vermutlich, wie bei ähnlichen Titan-Komplexen [3], über die Alkylierung des Übergangsmetalls und Spaltung der instabilen V-C-Bindung, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt hier wahrscheinlich die Alkylierung ist. Die höhere Elektronendichte am Vanadium bei den Phosphin-Komplexen wirkt der Alkylierung entgegen.

Eingegangen am 5. Oktober 1970 [Z 295]

[\*] Dr. G. Henrici-Olivé und Dr. S. Olivé  
Monsanto Research S.A.  
CH-8050 Zürich, Eggbühlstraße 36 (Schweiz)

[1] 14. Mitteilung über ESR-Untersuchungen an Übergangsmetall-Komplexen. — 13. Mitteilung: G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, J. Organometal. Chem. 23, 155 (1970).

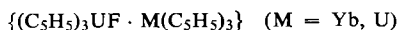
[2] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, J. Organometal. Chem. 17, 83 (1969).

[3] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 79, 764 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 790 (1967).

## Fluor-verbrückte Heteroassoziat metallorganischer Lanthanoiden- und Actinoidenkomplexe

Von Basil Kanellakopoulos, Ernst Dornberger,  
Reinhard von Ammon und Rainer Dieter Fischer [1\*]

Die Eigenassoziation [1] des Komplexes [2]  $(C_5H_5)_3UF$  (1) zeigt, daß in monomerem (1) weder das zentrale U(IV)-Ion, noch sein F(—) Ligand koordinativ voll abgesättigt ist. Lewis-acides Verhalten von (1) gegenüber Basen wie Pyridin und Tetrahydrofuran (THF) konnte  $^1H$ -NMR-spektroskopisch belegt werden [1]. Uns gelang jetzt mit der Darstellung zweier bemerkenswert stabiler Heteroassoziat des neuartigen Typs



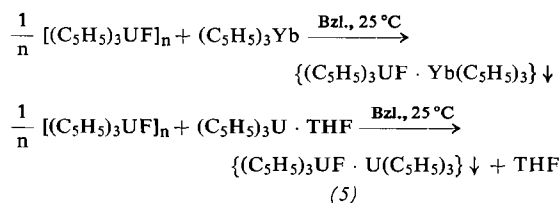
ein unabhängiger Nachweis der für Fluorverbindungen auffallend hohen Basizität von (1).

Beim Zusammenbringen äquimolarer Lösungen von (1) und der Lewis-aciden Verbindung [3]  $(C_5H_5)_3Yb(III)$  (2) fällt unter Rühren bei Raumtemperatur praktisch sofort und quantitativ ein feinkristalliner, gelbgrüner Niederschlag aus, der nach Waschen mit Pentan und Trocknen im Hochvakuum die Zusammensetzung des 1:1-Adduktes



aufweist. Ähnlich bildet sich im Sinne einer Substitutionsreaktion aus Lösungen von (1) und  $(C_5H_5)_3U(III) \cdot THF$  (4) [4] der bronzefarbene, mit Benzol unzersetzt extrahierbare Komplex (5).

Aus (1) und  $(C_5H_5)_3Tm(III)$  (6) entsteht überraschenderweise kein vergleichbar stabiles Addukt [5], während die



Umsetzung von  $(C_5H_5)_3U(IV)Cl$  (7) mit (2) oder (3) über die Stufe des Cl-verbrückten Addukts hinausführt [6].

Im Gegensatz zu ihren Komponenten sind die Assoziat (3) und (5) an der Luft pyrophor und weder in  $C_6H_6$  oder THF nennenswert löslich noch im Hochvakuum sublimierbar. Während einwandfreie Massenspektren [7] von (1), (2) und (4) bereits bei Probentemperaturen  $\leq 190^\circ C$  erhältlich sind [4,8], werden sogar die intensivsten Signale von (3) und (5) erst oberhalb 350 bzw. 400  $^\circ C$  wahrnehmbar.

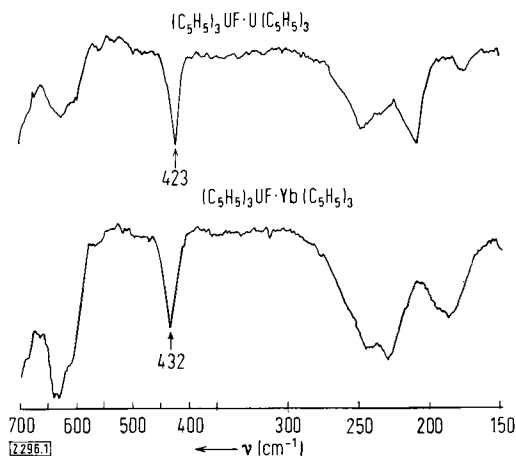


Abb. 1. FIR-Spektren der Assoziat (3) und (5) (Nujol-Pasten, Beckman Mod. IR 11).

[\*] Dr. B. Kanellakopoulos, E. Dornberger und Dr. R. v. Ammon  
Institut für Heiße Chemie des Kernforschungszentrums  
75 Karlsruhe, Postfach  
Doz. Dr. R. D. Fischer  
Anorganisch-Chemisches Laboratorium  
der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21  
(Korrespondenzadresse)

R. D. F. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre Unterstützung.

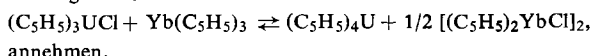
[1] R. D. Fischer, R. v. Ammon u. B. Kanellakopoulos, J. Organometal. Chem., im Druck; nach neueren Untersuchungen liegt auch kristallines  $(C_5H_5)_3Th(IV)F$  ähnlich assoziiert vor wie (1).

[2] P. G. Laubereau, Dissertation, Technische Hochschule München 1966,

[3] E. O. Fischer u. H. Fischer, J. Organometal. Chem. 3, 181 (1965).

[4] B. Kanellakopoulos, E. O. Fischer, E. Dornberger u. F. Baumgärtner, J. Organometal. Chem. 24, 507 (1970).

[5] Zwischen (6) und (1) sind in Lösung nur ähnlich schwache Wechselwirkungen wie zwischen (1) und THF [1] erkennbar. [6]  $^1H$ -NMR-spektroskopische Befunde lassen hier das Gleichgewicht



[7] Varian Mat-CH5 mit Ofenschleuse (70 eV).

[8] B. Papadopoulos, L. Stieglitz, W. Roth u. B. Kanellakopoulos, unveröffentlicht.

[9] I. R. Beattie, K. M. S. Livingston, G. A. Ozin u. D. J. Reynolds, J. Chem. Soc. A 1969, 959.

[10] Hinsichtlich röntgenographischer Anzeichen für die Bildung von  $C_5H_5$ -Liganden mit Brückencharakter vgl. P. Corradini u. A. Sirigu, Inorg. Chem. 6, 601 (1967), sowie C.-H. Wong u. J.-Y. Lee, Acta Crystallogr. B 25, 2580 (1969).

[11] Vg. hierzu H. Schmidbauer u. H. F. Klein, Angew. Chem. 78, 750 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 726 (1966).