

WALTER HIEBER, JOSEF PETERHANS und ERNST WINTER

## Über Reaktionsweisen des Vanadinhexacarbonyls<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 6. Mai 1961)

Vanadinhexacarbonyl erweist sich als besonders reaktionsfähig. Reaktionen mit N-Basen (B) in Benzol verlaufen bereits bei Raumtemperatur im Sinne einer „Basenreaktion“ unter Bildung von Hexacarbonylvandaten,  $[\text{VB}_n] [\text{V}(\text{CO})_6]_2$  ( $n = 4$  oder  $6$ ). Auch schwache Basen wie Säurenitrile und O-Basen geben Verbindungen dieses Typs. Triphenylphosphin und Stickoxyd gehen hingegen Substitutionsreaktionen mit  $\text{V}(\text{CO})_6$  ein. Die Struktur der Verbindungen wird durch Leitfähigkeitsmessungen, sowie durch magnetochemische und IR-Untersuchungen bestätigt. Aus der ätherischen Lösung des Hydrids  $\text{HV}(\text{CO})_6$  entstehen durch Einwirkung wäßriger Alkalilauge oder Ammoniak die entsprechenden Salze.

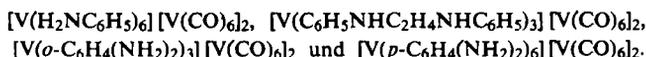
Das erst neuerdings bekannt gewordene Vanadinhexacarbonyl<sup>2)</sup> nimmt als paramagnetische, einkernige Verbindung eine Sonderstellung unter den Metallcarbonylen ein. Sein chemisches Verhalten wurde noch kaum erforscht. Im Anschluß an unsere bisherigen Arbeiten lag es daher nahe, Umsetzungen des  $\text{V}(\text{CO})_6$  mit verschiedenen Reaktionspartnern durchzuführen. Zunächst wurden Stickstoff- und Sauerstoffbasen herangezogen.

Die Versuche wurden stets in der Benzollösung der Komponenten bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Reaktionen verlaufen in jedem Fall im Sinne einer Valenzdisproportionierung des Metallatoms<sup>3)</sup> gemäß:



Die Reaktionsprodukte wurden *analytisch* identifiziert und *konduktometrisch*, sowie durch Bestimmung ihrer *magnetischen Suszeptibilität* und durch *IR-spektroskopische Untersuchungen* charakterisiert.

Mit ein- und mehrwertigen *aromatischen Aminen*, wie *Anilin*<sup>4)</sup>, *N,N'-Diphenyl-äthylendiamin*, *o-* und *p-Phenylendiamin*<sup>4)</sup> erhält man die gelben oder braunen Basenreaktionsprodukte mit hexakoordinierten 2-wertigen Kationen:



Komplexbildner mit *aromatischem Ring-Stickstoff* reagieren besonders leicht mit  $\text{V}(\text{CO})_6$ . Mit *α-* und *γ-Picolin*<sup>4)</sup> scheiden sich momentan braunrote Öle aus, die durch

1) 117. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 116. Mitteil.: W. HIEBER, W. BECK und G. ZEITLER, *Angew. Chem.* **73**, 364 [1961].

2) R. ERCOLI, F. CALDERAZZO und A. ALBEROLA, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 2966 [1960]; G. NATTA und Mitarbb., *Atti Accad. naz. Lincei VIII*, Vol. **27**, 107 [1959], *Chem. and Ind.* **1960**, 500; R. L. PRUETT und J. E. WYMAN, *Chem. and Ind.* **1960**, 119.

3) W. HIEBER, *Angew. Chem.* **72**, 795 [1960], und die dort zit. Lit.

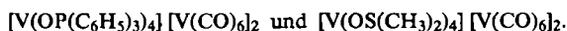
4) W. HIEBER und R. WIESBOECK, *Chem. Ber.* **91**, 1146 [1958]; W. HIEBER und A. LIPP, ebenda **92**, 2075 [1959].

Eindunsten der Benzollösung ( $\alpha$ -Picolin) oder durch wiederholtes Umfällen des öligen Produkts mit Tetrahydrofuran(THF)/Petroläther als gelbe bis braune, kristalline Substanzen erhalten werden. In beiden Fällen handelt es sich um Verbindungen mit tetrakoordiniertem Vanadin(II)-Kation,  $[\text{V}(\alpha\text{- oder } \gamma\text{-NC}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_4][\text{V}(\text{CO})_6]_2$ . Mit *o*-Phenanthrolin entsteht sofort kristallines, grünstichig-schwarzes Tri-*o*-phenanthrolin-vanadin(II)-bis-[hexacarbonylvanadat(-I)],  $[\text{V}(\text{o-phen})_3][\text{V}(\text{CO})_6]_2$ .

Bemerkenswert leicht reagieren *Säurenitrile*, die sonst nur schwache Komplexliganden sind<sup>5)</sup>. *Acetonitril* liefert zunächst ein grünes Öl, das beim Trocknen i. Vak. zu gelbgrünen Kristallen erstarrt, mit *Benzonitril* erhält man nach einigen Min. braune, glänzende Kristalle:



Auch *Triphenylphosphinoxid* und *Dimethylsulfoxid*<sup>6)</sup> reagieren mit  $\text{V}(\text{CO})_6$  sehr leicht unter Bildung tetrakoordinierter Vanadin(II)-Komplexe:



Die Substanzen sind sämtlich mehr oder minder *luftempfindlich* und gut löslich in Aceton und THF; in Petroläther, gewöhnlich auch in Benzol und Wasser sind sie unlöslich. Die für die beschriebenen Verbindungen angenommene Struktur wurde durch *magnetische Messungen* bestätigt; die Hexacarbonylvanadat-Salze zeigen das magnetische Moment des kationischen  $\text{V}^{2\oplus}$  mit 3 ungepaarten Elektronen, entspr. etwa 3.8 B.M.; das Hexacarbonylvanadat(-I)-Anion ist diamagnetisch.

Sehr leicht entstehen ferner einfach gebaute *Salze des* bei Raumtemperatur im freien Zustand unbeständigen *Hydrids*  $\text{HV}(\text{CO})_6$ . Schüttelt man die bei der Darstellung des Carbonyls intermediär anfallende ätherische Lösung des Carbonylwasserstoffs mit überschüssigem, wäßrigem  $\text{NH}_3$  und zieht nach Trennung der Schichten den Äther ab, so hinterbleibt das gelbe, kristalline *Ammoniumsalz*,  $\text{NH}_4[\text{V}(\text{CO})_6] \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , das den locker gebundenen Äther beim Evakuieren oder bei höheren Temperaturen abspaltet. Die Verbindung ist in Wasser, Äther, THF und Aceton gut, in Benzol und Petroläther unlöslich. Beim Versetzen mit konz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  entsteht das Carbonyl, durch Übersichten mit Äther und Ansäuern läßt sich das Hydrid zurückgewinnen; an der Luft tritt rasch Zersetzung ein. Die entsprechenden *Kalium-* und *Natriumsalze* konnten auf analoge Weise erhalten werden. Beide Verbindungen zeigen ähnliche Eigenschaften wie das Ammoniumsalz, sie sind jedoch unlöslich in absol. Äther.

Bei der Einwirkung äquimolarer Mengen *Triphenylphosphin* und  $\text{V}(\text{CO})_6$  in *Äther* wurde eine olivgrüne Substanz isoliert. Auf Grund der Analyse, des IR-Spektrums und der magnetischen Suszeptibilität dürfte dieser Verbindung *ionogene* Struktur entspr.  $[\text{V}(\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_6][\text{V}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  zukommen. In Benzol hingegen erhält man eine dunkelgelbe Verbindung, die nach IR-spektroskopischen Messungen als *Substitu-*

<sup>5)</sup> Vgl. hierzu die Reaktion von Benzonitril mit Co-Carbonyl: W. HIEBER und R. WIESBOECK, Chem. Ber. 91, 1156 [1958], O. VOHLER, ebenda 91, 1161 [1958]; desgl. die Einwirkung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  auf Eisentetracarbonyl: A. LIPP, Dissertat. Techn. Hochschule München 1959.

<sup>6)</sup> Vgl. etwa W. HIEBER und A. LIPP, Chem. Ber. 92, 2085 [1959].

tionsprodukt, entspr.  $V(CO)_4(P(C_6H_5)_3)_2$ , formuliert wird. Ähnliche Verhältnisse, besonders hinsichtlich der Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs vom verwendeten Lösungsmittel, wurden bereits beim Kobaltcarbonyl festgestellt <sup>7)</sup>.

Das *Disubstitutionsprodukt*  $V(CO)_4(P(C_6H_5)_3)_2$  läßt sich in indifferenten Mitteln (Benzol) leicht mit Natriumamalgam reduzieren <sup>8)</sup>. Bemerkenswerterweise entsteht dabei — in einer bisher noch ungeklärten Reaktion — nicht das Bis-, sondern das Mono-triphenylphosphin-pentacarbonylvanadat-natrium,  $Na[V(CO)_5P(C_6H_5)_3]$ , das mit Aceton extrahiert werden kann. Die orangefarbene, kristalline Verbindung enthält 3 Moll. Kristall-Aceton, die erst i. Hochvak. oberhalb von 60° abgespalten werden. Wie bei den phosphinsubstituierten Carbonylmetallaten von Mangan und Kobalt <sup>9)</sup> läßt sich nach den bisherigen Untersuchungen aus dem Natriumsalz mit Säuren das *entsprechende Carbonylhydrid*  $HV(CO)_5P(C_6H_5)_3$  gewinnen.

Ferner wurden Versuche zur Darstellung eines *Vanadinitrosylcarbonyls* durchgeführt. Eine Lösung von  $V(CO)_6$  in Cyclohexan wird beim Einleiten von NO-Gas bei 0° alsbald violettrot. Das sofort nach Darstellung vermessene IR-Spektrum der Lösung zeigt 3 CO-Valenzfrequenzen bei 2108, 2064 und 1992/cm, sowie eine intensive Bande bei 1700/cm, die einer NO-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Dies spricht für das Vorliegen eines Vanadinitrosylcarbonyls der Formel  $V(CO)_5NO$ ; bei  $C_{4v}$ -Symmetrie sind nämlich 3 IR-aktive  $\nu_{C-O}$  ( $2 A_1 + E$ ), sowie eine  $\nu_{N-O}$  ( $A_1$ ) zu erwarten. Die Verbindung ist instabil, sie zersetzt sich bereits bei längerem Einleiten von NO infolge Oxydation, ebenso unter Gasentwicklung bei geringer Temperaturerhöhung.

Über weitere Ergebnisse dieser Untersuchungen wird demnächst berichtet.

#### INFRAROT-SPEKTREN

(Nach Arbeiten von W. BECK)

Die IR-Spektren von Lösungen verschiedener Hexacarbonylvanadate weisen in Übereinstimmung mit oktaedrischer Struktur nur *eine* CO-Valenzschwingung ( $F_2$ ) bei ca. 1860/cm auf. Erwartungsgemäß ist diese Absorption gegenüber derjenigen des neutralen  $V(CO)_6$  nach längeren Wellen verschoben (vgl. Tab. 1), entsprechend einem größeren Anteil einer mesomeren V—C-Mehrfachbindungsstruktur im Carbonylvanadat-Anion. Beim phosphinsubstituierten Anion  $[V(CO)_5P(C_6H_5)_3]^-$  treten infolge Symmetrierniedrigung ( $C_{4v}$ ) drei  $\nu_{C-O}$  ( $2 A_1 + E$ ) auf.

Das Spektrum der durch Reaktion von  $V(CO)_6$  mit Triphenylphosphin erhaltenen Substanz zeigt nur *eine* intensive CO-Bande bei 1850/cm. Dies läßt sich zwanglos mit der Bildung von  $V(CO)_4(P(C_6H_5)_3)_2$  erklären. Bei *trans*-Stellung der Phosphin-Liganden ( $D_{4h}$ ) ist dann nur eine CO-Valenzschwingung ( $E_u$ ) IR-aktiv.

7) W. HIEBER und W. FREYER, Chem. Ber. 91, 1230 [1958], 93, 462 [1960]; ferner W. HIEBER, W. BECK und G. ZEITLER, Angew. Chem. 73, 364 [1961].

8) Vgl. hierzu W. HIEBER, G. FAULHABER und F. THEUBERT, Z. Naturforsch. 15 b, 326 [1960]; ferner W. HIEBER und E. LINDNER, ebenda 16b, 137 [1961].

9) W. HIEBER und E. LINDNER, Chem. Ber. 94, 1417 [1961], und die dort zit. Lit.

Tab. 1. CO-Valenzfrequenzen von Vanadincarbonylverbindungen

Verbindung	Zustand	$\nu_{C-O}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\text{V}(\text{CO})_6$	Lösg. in $\text{C}_6\text{H}_{12}$	1976 ss
$\text{K}[\text{V}(\text{CO})_6]$	Lösg. in Aceton	1860 ss
$[\text{V}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5)_6][\text{V}(\text{CO})_6]_2$	Lösg. in Aceton	1858 ss
$[\text{V}(\text{NCCH}_3)_6][\text{V}(\text{CO})_6]_2$	Lösg. in Aceton	1860 ss
$[\text{V}(\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4][\text{V}(\text{CO})_6]_2$	Lösg. in Aceton	1858 ss
$\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	fest in KBr	1965 m, 1848 m (sh), 1794 ss (b) unsymm.
$\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	Lösg. in diglym *)	1966 m, 1858 m, 1821 ss
$[\text{V}(\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_6][\text{V}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$	Lösg. in diglym *)	1965 m, 1861 s, 1822 ss
$\text{V}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$	fest in KBr	1850 ss
$\text{V}(\text{CO})_5\text{NO}$	Lösg. in $\text{C}_6\text{H}_{12}$	2108 m, 2064 m, 1992 ss, 1700 ss ( $\nu_{N-O}$ )

\*) diglym = Diäthylenglykol-dimethyläther.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Das für die Umsetzungen verwendete Vanadinhexacarbonyl wurde nach dem von R. ERCOLI, F. CALDERAZZO und A. ALBEROLA angegebenen Verfahren aus wasserfreiem  $\text{VCl}_3$  und CO unter Druck dargestellt<sup>2)</sup>. Sämtliche Versuche müssen in inerter Gasatmosphäre unter peinlichem Luftausschluß durchgeführt werden.

Die Reaktionen mit *N*- und *O*-Basen wurden stets in der Weise vorgenommen, daß 300 bis 700 mg  $\text{V}(\text{CO})_6$  in 50 ccm Benzol bei Raumtemperatur mit dem flüssigen bzw. in Benzol gelösten Liganden versetzt wurden. Die Umsetzungen verlaufen unter CO-Entbindung und Farbvertiefung fast momentan, mitunter auch innerhalb einiger Min. ab. Die Verbindungen fallen dabei in kristalliner Form bzw. als dunkle Öle an, die sich nach mehrmaligem Umfällen aus THF/Petroläther beim Trocknen i. Vak., z. T. auch erst beim Digerieren mit Petroläther verfestigen<sup>10)</sup>.

Zur Darstellung der stets gelben Alkali- bzw. Ammoniumsalze des Vanadincarbonylhydrids wurde die bei der Synthese des  $\text{V}(\text{CO})_6$  intermediär anfallende ätherische Lösung des  $\text{HV}(\text{CO})_6$  mit überschüssigem wäßrigen KOH, NaOH bzw.  $\text{NH}_3$  geschüttelt und die gelbe Ätherschicht i. Vak. bei ca. 50° eingedunstet. Nach Auflösen des  $\text{NH}_4[\text{V}(\text{CO})_6]$  in absol. Äther kann bei vorsichtigem Abziehen des überschüssigen Lösungsmittels auch ein Mono-ätherat  $\text{NH}_4[\text{V}(\text{CO})_6] \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  isoliert werden<sup>10)</sup>.

Verbindung	Ber.		Gef.	
$\text{K}[\text{V}(\text{CO})_6]$	V 19.73	K 15.15	V 19.57	K 15.21
$\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$	V 21.15	Na 9.54	V 21.31	Na 9.20
$\text{NH}_4[\text{V}(\text{CO})_6]$	V 21.51	N 5.91	V 21.24	N 6.12
$\text{NH}_4[\text{V}(\text{CO})_6] \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	V 16.38	N 4.51	V 16.21	N 4.73

Leitfähigkeit von  $\text{K}[\text{V}(\text{CO})_6]$  in Aceton (20°):  $\nu = 130 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ;  $\mu = 148 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$ .

<sup>10)</sup> Nähere Einzelheiten über die Darstellung der Verbindungen, ihre Analyse etc. vgl. J. PETERHANS, Dissertat. Techn. Hochschule München, April 1961; E. WINTER, Diplomarb. Techn. Hochschule München, Februar 1961.

Tab. 2. Hexacarbonylvanadate

Ligand im Kation Verbindung	Farbe	% V		Ber.	% N	Ber.	Gef.	v [ $\mu$ -Mol $^{-1}$ ]	Leitfähigkeit in Aceton (20°) $\mu$ [ $\Omega^{-1}$ cm $^2$ Mol $^{-1}$ ]
		Ber.	Gef.						
Anilin: [V(H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>6</sub> ] [V(CO) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	braungelb	14.56	14.71	8.03	7.61	1475			279
<i>N,N'</i> -Diphenyl-äthylendiamin: [V(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] [V(CO) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	gelb	13.58	13.49	7.47	7.25	615			228
<i>o</i> -Phenylendiamin: [V( <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] [V(CO) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	olivbraun	18.75	18.72	10.33	10.07	628			229
<i>p</i> -Phenylendiamin: [V( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] [V(CO) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	gelb	13.44	13.01	14.78	14.23	1210			266
$\alpha$ -Picolin: [V( $\alpha$ -C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N) <sub>4</sub> ] [V(CO) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	braun	17.74	17.50	6.51	6.30	1205			309
$\gamma$ -Picolin: [V( $\gamma$ -C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N) <sub>4</sub> ] [V(CO) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	braun	17.74	17.46	6.51	6.72	602			301
<i>o</i> -Phenanthrolin: [V(C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] [V(CO) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	grünschwarz	14.86	14.78	—	—	735			265
Acetonitril: [V(NCCCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] [V(CO) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	gelbgrün	20.73	20.59	11.42	11.25	576	55.98 % C; 2.35 % H		240
Benzonitril: [V(NCC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>6</sub> ] [V(CO) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	dunkelbraun	13.65	13.88	7.51	7.58	1180			280
Triphenylphosphinoxid: [V(OP(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] [V(CO) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	hellgrün	9.54	9.42	7.74 % P	7.74 % P	2260			251
Dimethylsulfoxid: [V(OS(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] [V(CO) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	gelbgrün	19.07	18.30	16.00 % S	16.45 % S	1470			283

*Hexakis-[diäthyläther]-vanadin(II)-bis-[triphenylphosphin-pentacarbonylvanat(-I)]:*

Man löst 619 mg (entspr. 2.8 mMol)  $V(CO)_6$  in 30 ccm absol. Äther und versetzt sogleich mit 750 mg (entspr. 2.8 mMol) festem  $P(C_6H_5)_3$ . Die Reaktion verläuft rasch unter CO-Entbindung. Aus der nach ca. 10 Min. filtrierten Lösung kristallisiert das Reaktionsprodukt meist nach kurzer Zeit. Nach Abziehen des Lösungsmittels und wiederholtem Waschen mit eiskaltem Äther erhält man nach dem Trocknen i. Vak. die feinkristalline Substanz, deren exakte Formulierung, besonders hinsichtlich des Äthergehaltes, erst nach weiteren Untersuchungen entschieden werden kann.

$[V(O(C_2H_5)_2)_6][V(CO)_5P(C_6H_5)_3]_2$  (1401.6) Ber. P 4.42 V 10.89 Gef. P 4.64 V 11.38

*Natrium-[triphenylphosphin-pentacarbonylvanat(-I)]<sup>10</sup>*: Die bei der Einwirkung von 2.10 g (entspr. 8.4 mMol) *Triphenylphosphin* auf 880 mg (entspr. 4 mMol)  $V(CO)_6$  in Benzol erhaltene Lösung des Disubstitutionsprodukts wird mit 20 g 1-proz. Natriumamalgam versetzt. Nach 3 stdg. Schütteln wird das Benzol abgezogen, der Rückstand mit 100 ccm Aceton digeriert; dabei löst sich das gebildete Natriumsalz mit orangefelber Farbe. Aus der filtrierten Lösung erhält man nach Abziehen des Acetons ein orangefarbenes Öl, das nach einigen Stdn.

*Messung der Suszeptibilitäten*

(nach Arbeiten von TH. KRUCK und R. KRAMOLOWSKY)

$T[^\circ K]$	$\chi_g \cdot 10^6 [cm^3 \cdot g^{-1}]$	$\chi_{Mol}^{korr} \cdot 10^6 [cm^3 \cdot Mol^{-1}]$	$\mu/\mu_0$
$[V(H_2NC_6H_5)_6][V(CO)_6]_2$			
295	$4.906 \pm 5\%$	5720	3.74
195	$7.451 \pm 7\%$	8387	3.71
77	$19.45 \pm 4\%$	20958	3.79
$\Theta = -8^\circ K; \mu = 3.75 \pm 0.04 \text{ B. M.}$			
$[V(o-C_6H_4(NH_2)_2)_3][V(CO)_6]_2$			
295.5	$6.765 \pm 4\%$	5923	3.82
195	$10.26 \pm 4\%$	8761	3.81
77	$25.28 \pm 5\%$	20982	3.84
$\Theta = -10^\circ K; \mu = 3.82 \pm 0.02 \text{ B. M.}$			
$[V(NCC_6H_5)_6][V(CO)_6]_2$			
295.5	$5.212 \pm 6\%$	6368	3.90
195	$8.315 \pm 6\%$	9805	3.93
77	$21.02 \pm 4\%$	23873	3.85
$\Theta = 0^\circ K; \mu = 3.89 \pm 0.04 \text{ B. M.}$			
$[V(o\text{-phen})_3][V(CO)_6]_2$			
295.5	$4.894 \pm 4\%$	5519	3.66
195	$7.648 \pm 5\%$	8354	3.67
77	$19.14 \pm 4\%$	20180	3.65
$\Theta = -5^\circ K; \mu = 3.66 \pm 0.01 \text{ B. M.}$			
$[V(O(C_2H_5)_2)_6][V(CO)_5P(C_6H_5)_3]_2$			
296.5	$4.03 \pm 5\%$	5640	4.03
195	$6.34 \pm 6\%$	8870	4.04
77	$14.95 \pm 6\%$	20950	4.00
$\Theta = -14^\circ K; \mu = 4.02 \pm 0.04 \text{ B. M.}$			

kristallisiert; zur Reinigung wird mehrfach mit Petroläther gewaschen. Die Verbindung ist in Aceton und Wasser sehr gut, in THF und Äther mäßig löslich; in Benzol und Petroläther ist sie unlöslich.

$\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot 3 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (650.2) Ber. P 4.76 V 7.84 Gef. P 4.82 V 7.78

Leitfähigkeit (20°): 15.2 mg Subst. in 20 ccm Aceton:  $\nu = 859 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ;  $\kappa = 1.76 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ;  $\mu = 150 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$ .

## WOLFGANG BECK und KARLHEINZ LOTTES

### IR-Absorptionsmessungen an einigen Carbonylen der Edelmetalle

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 26. Mai 1961)

Die im IR beobachteten CO-Valenzfrequenzen von einigen Edelmetallcarbonylen des Rhodiums, Osmiums und Rutheniums werden diskutiert und mit denjenigen der entsprechenden Metallcarbonylverbindungen der Eisenreihe verglichen.

Schon vor längerer Zeit wurde über die Carbonyle der Edelmetalle berichtet<sup>1)</sup>. Hingegen sind bisher Struktur und Bindungsverhältnisse dieser Verbindungen weitgehend unbekannt. Es war daher von Interesse, Infrarot-Absorptionsmessungen an Carbonylen der Edelmetalle durchzuführen und speziell die IR-Spektren mit denjenigen der Carbonyle der Eisenreihe von bereits bekanntem Bau zu vergleichen. Zunächst wurden die in der Literatur erwähnten Rhodiumcarbonyle der Summenformel  $\text{Rh}(\text{CO})_3$  und  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}$ , sowie die Osmium- und Rutheniumtetracarbonyle,  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  bzw.  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , untersucht.

#### *Rotes Rhodiumtricarbonyl*

Das IR-Spektrum der Lösung des roten Rhodiumtricarbonyls in Petroläther zeigt im  $5 \mu$ -Gebiet intensive Absorptionen bei 2074, 2068 und 2043/cm, sowie eine Schulter bei 2061/cm.

Diese Banden können Valenzschwingungen endständiger CO-Gruppen zugeordnet werden. Dagegen ist die Absorption bei 1885/cm charakteristisch für brückenartig gebundenes Kohlenoxyd. Zudem sind noch drei Banden bei 2106, 1999 und 1849/cm mit nur geringer Intensität zu beobachten, die Kombinationsschwingungen darstellen dürften. Interessant ist der Vergleich (Abbild. 1) mit dem IR-Spektrum von Kobalttricarbonyl ( $\text{Co}(\text{CO})_3$ )<sub>4</sub>, dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte<sup>2)</sup>. Danach besetzen die vier Co-Atome die Ecken eines Tetra-

<sup>1)</sup> W. MANCHOT und W. J. MANCHOT, Z. anorg. allg. Chem. **226**, 388 [1936]; W. HIEBER und H. LAGALLY, ebenda **251**, 96 [1943]; W. HIEBER und H. STALLMANN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 288 [1943].

<sup>2)</sup> P. CORRADINI und R. ERCOLI, Abs. XVIII. Internat. Congress, Pure a. Applied Chem., München 1959.