

HANS-LUDWIG KRAUSS und GERHARD GNATZ

Über Komplexe des Vanadin(V)-oxychlorids

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 16. Oktober 1961)

Das hellgelbe VOCl_3 gibt mit unsubstituierten und substituierten Aromaten lichtempfindliche, tiefrote bis blaue Lösungen mit konzentrationsabhängigen Extinktionskoeffizienten. $h\nu_{\text{max}}$ ist eine lineare Funktion des Ionisierungspotentials der betreffenden Kohlenwasserstoffe; das IR-Spektrum zeigt die unveränderte Absorption der Ausgangsstoffe. Dies Verhalten entspricht der Bildung von „charge-transfer“-Komplexen. — Die in Substanz isolierbaren Additionsverbindungen von VOCl_3 mit organischen Donatoren, die ein elektronegatives Schlüsselatom besitzen — eine Reihe dieser Verbindungen konnte erstmals dargestellt werden —, zeigen ein analoges optisches Verhalten; das IR-Spektrum entspricht einer schwachen Bindung der Liganden. Für $\text{VOCl}_3 \cdot 2$ Campher wurde kryoskopisch eine Dissoziationskonstante von etwa $2 \cdot 10^{-4}$ (Mol/l)² ermittelt.

Die beim Vermischen des hellgelben Vanadin(V)-oxychlorids mit aromatischen Kohlenwasserstoffen auftretende Rotfärbung ist bereits 1875 von P. P. BEDSON¹⁾ beobachtet worden; es gelang jedoch seither nicht, eine diese Färbung verursachende Verbindung aufzufinden. Im Rahmen einer Untersuchung über die Komplexbildung von Metallhalogeniden²⁾ beschäftigten wir uns daher mit dieser ungeklärten Erscheinung.

Die homologe Reihe Benzol, Toluol, *p*-Xylol und Mesitylen verhält sich gegenüber VOCl_3 besonders charakteristisch:

Die Farbe der Lösungen verschiebt sich in dieser Reihenfolge von Rot nach Violett bei etwa gleicher Intensität (Abbild. 1).

Die Lösungen zersetzen sich bei Lichteinwirkung unter Reduktion des Vanadiums zu V^{IV} , und zwar in der genannten Reihenfolge mit zunehmender Geschwindigkeit. Bei *p*-Xylol und Mesitylen läuft diese Redox-Reaktion etwas langsamer auch bei Lichtausschluß ab.

Die IR-Spektren der Lösungen zeigen die unveränderten Absorptionen des Kohlenwasserstoffs.

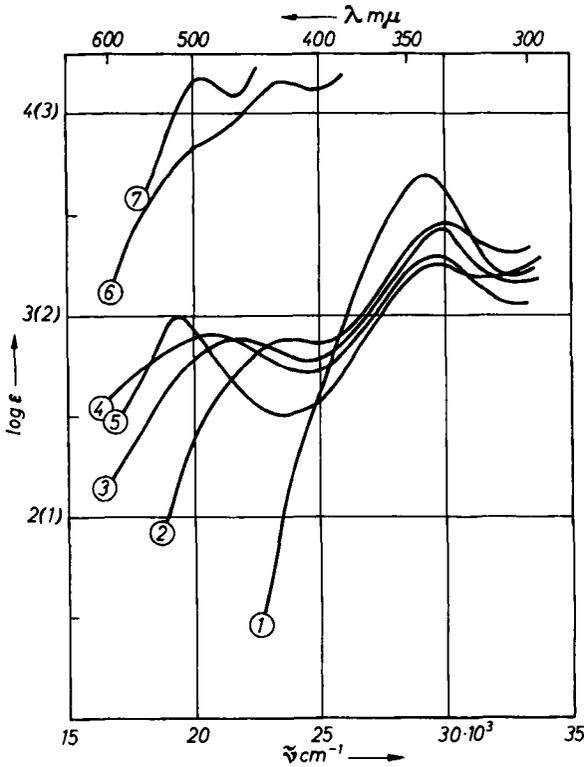
Beim Verdünnen mit Petroläther tritt eine Abweichung vom Beerschen Gesetz im Sinne einer starken Dissoziation des farbigen Bestandteils auf*).

*) Quantitative Messungen waren wegen der Lichtempfindlichkeit bisher nicht exakt durchführbar.

1) Liebigs Ann. Chem. 180, 235 [1875].

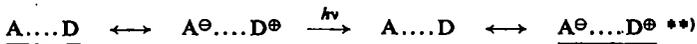
2) H.-L. KRAUSS und W. HUBER, Chem. Ber. 94, 2864 [1961].

Bei der Herstellung der Lösungen kann keine merkliche Wärmetönung beobachtet werden.



Abbild. 1. Absorptionsspektrum von reinem VOCl₃ (1); VOCl₃ in Benzol (2), Toluol (3), *p*-Xylol (4), Mesitylen (5). $c \approx 10^{-2}$ Mol/l; VOCl₃·2 Campher (6), VOCl₃·Acridin (7) (zu (6) und (7) log ε-Skala in Klammern!)

Dies legt die Annahme der Bildung von „charge-transfer“-Komplexen³⁾ (Elektronen-Donator-Acceptor-Komplex = EDA-Komplex⁴⁾) nahe, die durch das intermolekulare Mesomerie-System



charakterisiert sind: EDA-Komplexe besitzen geringe Bildungswärme, bei Donatoren ohne elektronegatives Schlüsselatom ein gegenüber den Ausgangsstoffen unverändertes IR-Spektrum⁵⁾, sowie (bei sterisch gleichem Bau) eine praktisch lineare Abhängigkeit von $h\nu_{\max}$ der langwelligsten Bande von der Ionisierungsenergie des Donators^{6,7)}.

***) Die unterstrichene Struktur überwiegt.

3) R. S. MULLIKEN, J. Amer. chem. Soc. 74, 811 [1952].

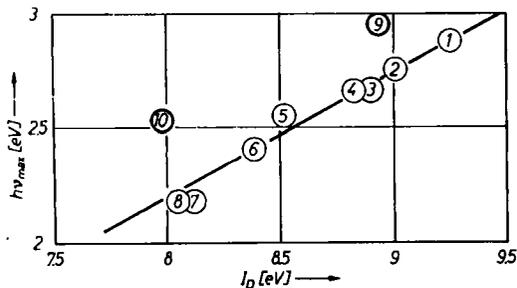
4) G. BRIEGLER und J. CZEKALLA, Angew. Chem. 72, 401 [1960].

5) N. S. HAM, A. L. G. REES und A. WALSH, Nature [London] 168, 110 [1952]; J. chem. Physics 20, 1336 [1952].

6) H. MCCONNELL, N. S. HAM und J. R. PLATT, J. chem. Physics 21, 66 [1953].

7) J. N. MURELL, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 15, 191 [1961].

Die Erfüllung dieser letzten Bedingung durch die Systeme $\text{VOCl}_3 + \text{Benzol}$, Toluol, *p*-Xylol, Mesitylen, Chlorbenzol, Brombenzol, Naphthalin, Phenanthren zeigt



Abbild. 2. Abhängigkeit der Wellenzahl der „charge-transfer“-Bande von der Ionisierungsenergie des Donators. 1 = Benzol, 2 = Chlorbenzol, 3 = Brombenzol, 4 = Toluol, 5 = *p*-Xylol, 6 = Mesitylen, 7 = Naphthalin, 8 = Phenanthren, 9 = Campher, 10 = Acridin

Abbild. 2. Die von S. H. HASTINGS, J. L. FRANKLIN, J. C. SCHILLER, F. A. MATSEN⁸⁾ sowie von G. BRIGLEB und J. CZEKALLA⁹⁾ auf Grund theoretischer Überlegungen postulierte Gleichung

$$h\nu_{\max} = I_D - c_1 + \frac{c_2}{I_D - c_1} \quad (I_D = \text{Ionisierungsenergie des Donators})$$

läßt sich mit $c_1 = 6.79$ und $c_2 = 1.20$ der empirischen Geraden anpassen***. (In allen bisher beschriebenen Fällen liegt die Abweichung von der Geraden innerhalb der Streuung der Meßpunkte⁹⁾).

Da es nicht gelang, die Addukte in Substanz zu fassen — auch viele der „klassischen“ EDA-Komplexe, wie z. B. $\text{J}_2/\text{arom. Kohlenwasserstoff}$, sind nicht isolierbar — und eine Klärung der Stöchiometrie aus den optischen Daten wegen der Ungenauigkeit der ϵ -Werte^{*)} bisher nicht möglich war, wurden Komplexe von VOCl_3 und Donatoren mit elektronegativen Schlüsselatomen zum Vergleich herangezogen. In neuerer Zeit sind hier von D. COZZI und S. CECCONI¹⁰⁾ sowie von H. FUNK, W. WEISS und M. ZEISING¹¹⁾ Verbindungen mit den Liganden Benzaldehyd, Hydroxybenzaldehyd, Dioxan, Acetonitril und α,α' -Bipyridyl beschrieben¹²⁾. Die Koordinationszahl ist in allen Fällen sechs; über die Struktur liegen keine Angaben vor, lediglich Cozzi¹⁰⁾ stellte beim Benzaldehyd-Komplex Dissoziation in Lösung fest.

*** Die Berechnung der Parameter erfolgte mit der elektronischen Rechenmaschine PERM der Technischen Hochschule München.

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 75, 2900 [1953].

⁹⁾ Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 249 [1954].

¹⁰⁾ Ricerca sci. 23, 609 [1953].

¹¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. 296, 36 [1958].

¹²⁾ Nach Zusammenstellung dieser Arbeit wurde von S. PRASAD und K. N. UPADHYAYA (J. Proc. Inst. Chemists (India) 32, 270 [1960]) eine Abhandlung über Komplexe des VOCl_3 mit N-Heterocyclen veröffentlicht, deren Ergebnisse von unseren Befunden sowie von denen von D. COZZI und S. CECCONI¹⁰⁾ und von H. FUNK et al.¹¹⁾ stark abweichen; sie beschreiben undissoziierte Komplexe der Koordinationszahl 6 mit völlig anderen Farb- und Löslichkeitseigenschaften. Eine Prüfung der Oxydationszahl des Vanadiums wurde dabei nicht durchgeführt; auch fehlen nähere präparative Angaben.

Wir versuchten zunächst, die Reihe der dargestellten Komplexe weiter auszuweiten, da die geringe Löslichkeit oder die Empfindlichkeit der beschriebenen Verbindungen optische und kryoskopische Bestimmungen nicht zuließen.

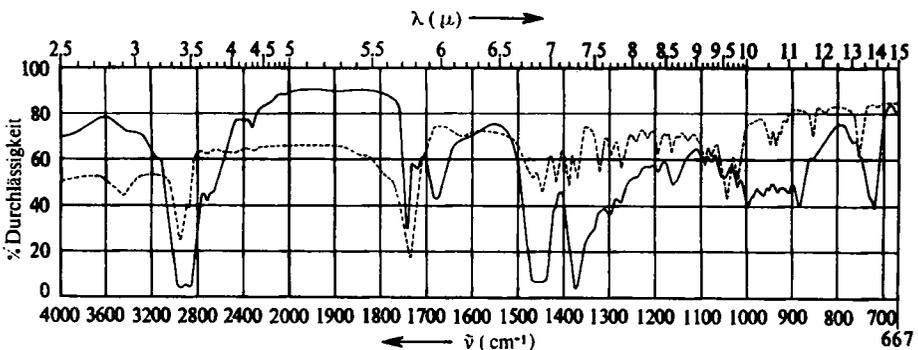
Folgende Verbindungen wurden erstmals dargestellt:

$\text{VOCl}_3 \cdot 2$ Benzophenon	$\text{VOCl}_3 \cdot 1$ Acridin
$\text{VOCl}_3 \cdot 2$ Fluorenon	$\text{VOCl}_3 \cdot 1$ Chinolin
$\text{VOCl}_3 \cdot 2$ Campher	$\text{VOCl}_3 \cdot 1$ Isochinolin
$\text{VOCl}_3 \cdot$ Phenanthrenchinon-(9.10)	$\text{VOCl}_3 \cdot 1$ Chinaldin
$\text{VOCl}_3 \cdot$ Chrysochinon-(1.2)	$\text{VOCl}_3 \cdot 1$ <i>o</i> -Phenanthrolin
	$\text{VOCl}_3 \cdot 1$ Azobenzol

Bemerkenswerterweise wird dabei die Koordinationszahl 6 nicht in allen Fällen erreicht; für die Zusammensetzung sind möglicherweise auch sterische Gründe von Bedeutung.

Alle erhaltenen Verbindungen sind tief farbig und gegen Feuchtigkeit und Temperaturen über 20° empfindlich; wir stellen ferner eine — in festem Zustand nur geringe — Zersetzung durch Lichteinwirkung fest. In allgemeinen sind sie in inerten Lösungsmitteln schwer löslich. Im Hochvakuum können sie unter geringer Zersetzung sublimiert werden.

Bei Konzentrationen von 10^{-4} Mol/l sind alle dargestellten Komplexe vollständig dissoziiert; bei höheren Konzentrationen — experimentell nur in einigen Fällen zu erreichen — zeigt sich im Spektrum ein verbreiteter langwelliger Anstieg der Absorptionsbande des VOCl_3 ($395 \text{ m}\mu$); die relativ gut löslichen Komplexe des Acridins und des Camphers besitzen bei $c > 10^{-2}$ Mol/l — analog den EDA-Verbindungen der Aromaten — breite, intensive Banden bei 490 bzw. $420 \text{ m}\mu$, die den nicht dissoziierten Komplexen zugeschrieben werden müssen (Abbild. 1). Wegen der Lichtempfindlichkeit der Lösungen war auch hier die Bestimmung von ϵ und damit die Berechnung von K_{Diss} bisher nicht mit ausreichender Genauigkeit möglich.



Abbild. 3. IR-Spektren von $\text{VOCl}_3 \cdot 2$ Campher (—) und von Campher (---)

Die Bindung der Liganden an VOCl_3 dürfte in diesen Fällen über das elektro-negative Schlüsselatom erfolgen und der geometrische Aufbau der Komplexe daher von dem der Aromaten-Addukte, die über das Ring- π -System die Bindung her-

stellen⁴⁾, abweichen. Dementsprechend liegen die Punkte im $I_D/h\nu$ -Diagramm nicht auf der für $\text{VOCl}_3/\text{arom. Donator}$ ermittelten Geraden (Abbild. 2).

Schwache Bindung über das elektronegative Schlüsselatom zeigt sich auch im IR-Spektrum der Keton-Komplexe: neben der praktisch unveränderten CO-Grundschwingung des Liganden tritt eine weitere Schwingung niedrigerer Frequenz im CO-Bereich auf (Abbild. 3). (In typischen Dipolkomplexen sind sämtliche CO-Schwingungen nach längeren Wellen verschoben²⁾.) Die IR-Absorptionen der Komplexe mit N-Heterocyclen sind gegenüber denen der reinen Liganden weitgehend verändert; eine Deutung war bisher nicht möglich⁵⁾.

Eine kryoskopische Bestimmung der Dissoziationskonstanten war wegen der geringen Löslichkeit der Komplexe nur bei $\text{VOCl}_3 \cdot 2$ Campher durchführbar. Der auffallend kleine Wert von $K_{\text{Diss}} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ (6.5°), entsprechend einer Normalaffinität von etwa 5 kcal/Mol, deutet darauf hin, daß neben der charge-transfer-Mesomerie noch andere Ursachen, hier wohl Dipol-Beziehungen, für die Komplexbildung verantwortlich sind.⁴⁾ Ein derartiges Zusammenwirken verschiedener Kräfte ist in analogen Fällen mehrfach beobachtet worden¹³⁾; sichere Aussagen hierüber setzen allerdings die Auffindung von Komplexen voraus, bei denen kryoskopische und optische Bestimmungen der Gleichgewichtskonstanten möglich sind.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. W. HIEBER danken wir für reges Interesse und großzügige Unterstützung, Herrn Dr. W. BECK für Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren, Herrn Dr. W. URICH und Frl. Dipl. math. M. SCHÖFFEL für ihre freundliche Hilfe bei der Benützung der PERM-Rechenanlage. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für Sachbeihilfen sehr verbunden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung und Handhabung der Komplexe des VOCl_3 erfolgte stets unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff sowie unter Vermeidung von Lichteinwirkung in Lösungsmitteln, die selbst nicht als Komplexliganden mit VOCl_3 reagieren, wie Petroläther (Sdp. $40-80^\circ$), Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform. Alle dargestellten Komplexe sind nur bei Lichtausschluß und Temperaturen unter 20° unverändert haltbar; wenn nicht anders vermerkt, sind sie wenig löslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, mäßig löslich in Chloroform und Methylenchlorid, sowie unter Zersetzung in Alkoholen und Aceton. — In allen Fällen konnte das ausschließliche Vorliegen von Vanadin(V) analytisch bewiesen werden.

I. Darstellung der VOCl_3 -Komplexe

1. *Vanadin(V)-oxotrichloro-bis-benzophenon*, $\text{VOCl}_3[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}]_2$: Die Lösung von 1.75 g (= 10 mMol) VOCl_3 in 10 ccm Petroläther läßt man bei 0° einer Lösung von 3.6 g (= 20 mMol) *Benzophenon* in 50 ccm Petroläther zutropfen. Ohne merkbare Wärmeentwicklung wird die Lösung dabei augenblicklich dunkelrot. Nach 14stdg. Aufbewahren bei -15° scheiden sich aus der wesentlich aufgehellten Lösung große, schwarzrote Kristalle aus, die aus Petroläther umkristallisiert werden. Ausb. 3.9 g (73.2% d. Th.). Durch Hydrolyse kann der Ligand unverändert zurückgewonnen werden: Schmp. des wiedergewonnenen Liganden 46° (Benzophenon: 48°).

$\text{VOCl}_3[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}]_2$ (537.7) Ber. V 9.48 C 58.07 H 3.75 Cl 19.78
Gef. V 9.60 C 58.05 H 3.82 Cl 19.73

¹³⁾ G. W. WHELAND, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd edit., John Wiley & Sons, London/New York 1960, S. 175.

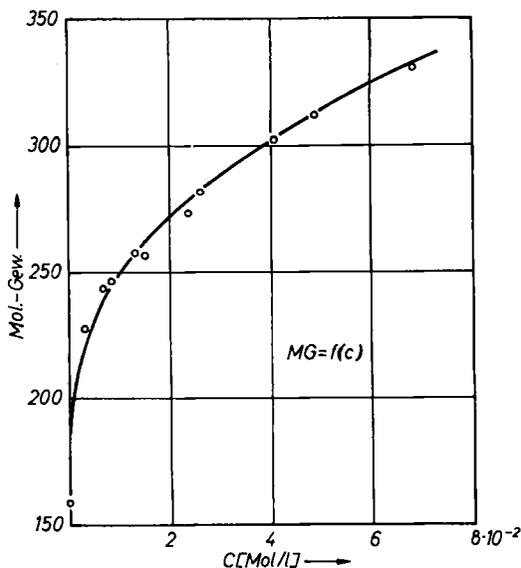
2. *Vanadin(V)-oxotrichloro-bis-fluorenon*, $\text{VOCl}_3[(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{CO}]_2$, wird analog 1. aus 0.87 g (= 5 mMol) VOCl_3 in 10 ccm Petroläther und 1.8 g (= 10 mMol) *Fluorenon* in 40 ccm Petroläther erhalten. Kleine, schwarzrote Nadeln. Ausb. 1.35 g (51% d. Th.). Der Ligand kann hydrolytisch unverändert abgespalten werden: Schmp. 83.5° (*Fluorenon*: 84°).

$\text{VOCl}_3[(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{CO}]_2$ (533.7) Ber. V 9.55 C 58.51 H 3.02 Cl 19.93
Gef. V 9.36 C 58.31 H 3.03 Cl 19.85

3. *Vanadin(V)-oxotrichloro-bis-campher*, $\text{VOCl}_3 \cdot [\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}]_2$: Analog 1. aus 1.75 g (= 10 mMol) VOCl_3 in 10 ccm Petroläther und 3.05 g (= 20 mMol) *Campher* in 35 ccm Petroläther. Ausb. 2.46 g (52.4% d. Th.). Schwarzrote Kristalle, mäßig löslich in Cyclohexan.

$\text{VOCl}_3[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}]_2$ (477.8) Ber. V 10.66 C 50.27 H 6.75 Cl 22.26
Gef. V 10.50 C 49.68 H 6.74 Cl 21.98

Die Mol.-Gew.-Bestimmung von $\text{VOCl}_3 \cdot 2$ *Campher* wurde unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit, Sauerstoff und Licht in Cyclohexan ($K = 20.2$) durchgeführt. Die Abhängigkeit des gefundenen Mol.-Gew. von der Konzentration zeigt Abbild. 4.



Abbild. 4. Dissoziation von $\text{VOCl}_3 \cdot 2$ *Campher* in Cyclohexan. Für das Mol.-Gew. bei verschiedenen Konzentrationen gefundene Werte: o

4. *Vanadin(V)-oxotrichloro-phenanthrenchinon*, $\text{VOCl}_3[\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2]$: Analog 1. aus 0.87 g (= 5 mMol) VOCl_3 in 10 ccm Chloroform und 1.05 g (= 5 mMol) *Phenanthrenchinon-(9.10)* in 70 ccm CHCl_3 . Wegen der Unlöslichkeit des Liganden in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff wird hier als Lösungsmittel und Waschflüssigkeit Chloroform verwendet. Ausb. 1.79 g (93.2% d. Th.).

Durch Hydrolyse kann der Ligand unverändert abgespalten werden: Schmp. 205.5–206° (*Phenanthrenchinon-(9.10)*: 207°).

$\text{VOCl}_3[\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2]$ (381.5) Ber. V 13.35 C 44.07 H 2.11 Cl 27.88
Gef. V 13.38 C 43.69 H 2.09 Cl 27.82

5. *Vanadin(V)-oxotrichloro-chrysochinon*, $\text{VOCl}_3[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2]$: Wie 4. aus 0.87 g (= 5 mMol) VOCl_3 in 10 ccm Chloroform und 1.3 g (= 5 mMol) *Chrysochinon-(1.2)* in 120 ccm Chloro-

form. Schwarze, seidig glänzende Nadeln, Ausb. 2.06 g (95% d. Th.). Der Ligand läßt sich durch Hydrolyse unverändert wiedergewinnen: Schmp. 238.5° (Chrysochinon-(1.2): 240°).

$\text{VOCl}_3[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2]$ (431.6) Ber. V 11.81 Cl 24.65 Gef. V 11.96 Cl 24.97

6. *Vanadin(V)-oxotrichloro-acridin*, $\text{VOCl}_3[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}]$: In einem Dreihalskolben (250 ccm) mit am Boden angeschmolzener G3-Fritte, versehen mit Tropftrichter, Rührer und P_2O_5 -Rohr, wird eine Lösung von 3.6 g (= 20 mMol) *Acridin* in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. Unter Rühren läßt man langsam 1.75 g (10 mMol) VOCl_3 , in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, zutropfen. Bereits bei den ersten Tropfen fällt ein rotbrauner Niederschlag aus. Nach vollkommener Umsetzung wird noch 1 Stde. gerührt, nach dem Absitzen durch die angesetzte Fritte filtriert, und das violettrote Kristallpulver mit Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther gewaschen. Ausb. 2.95 g (83.6%, bezogen auf eingesetztes VOCl_3).

Durch Hydrolyse läßt sich der Ligand unverändert wiedergewinnen: Schmp. 109.5–110.5° (*Acridin*: 110–111°). Verstäubende Substanz ruft eine äußerst unangenehme Reizung der Schleimhäute hervor.

$\text{VOCl}_3[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}]$ (352.5) Ber. V 14.45 C 44.29 H 2.57 N 3.97 Cl 30.17
Gef. V 14.40 C 44.33 H 2.60 N 3.87 Cl 29.97

7. *Vanadin(V)-oxotrichloro-chinolin*, $\text{VOCl}_3[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}]$, erhält man analog 6. aus 1.75 g (= 10 mMol) VOCl_3 in 25 ccm Petroläther und 2.6 g (= 20 mMol) *Chinolin* in 95 ccm Petroläther. Rotviolettes Pulver, Ausb. 2.33 g (76.6% d. Th., bezogen auf VOCl_3). Mäßig löslich in Nitrobenzol. Nur unterhalb von 0° haltbar.

$\text{VOCl}_3[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}]$ (302.5) Ber. V 16.84 C 35.74 H 2.33 N 4.63 Cl 35.17
Gef. V 16.75 C 35.18 H 2.56 N 4.51 Cl 35.01

8. *Vanadin(V)-oxotrichloro-chinaldin*, $\text{VOCl}_3[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}]$, erhält man nach 6. aus 1.75 g (= 10 mMol) VOCl_3 in 30 ccm Petroläther und 2.86 g (= 20 mMol) *Chinaldin* in 180 ccm Petroläther. Braunviolettes Pulver, Ausb. 2.3 g (72.8% d. Th., bezogen auf VOCl_3), löslich in Nitrobenzol. Nur unterhalb von 0° haltbar.

$\text{VOCl}_3[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}]$ (316.5) Ber. V 16.10 N 4.37 Cl 33.61 Gef. V 15.81 N 4.44 Cl 33.54

9. *Vanadin(V)-oxotrichloro-isochinolin*, $\text{VOCl}_3[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}]$: Analog 4. aus 3.48 g (= 20 mMol) VOCl_3 in 30 ccm Chloroform und 2.6 g (= 20 mMol) *Isochinolin* in 150 ccm Chloroform. Aus der weinroten Lösung scheidet sich die Substanz nur unvollständig aus. Violettes Pulver, Ausb. 1.1 g (18.2% d. Th., bezogen auf VOCl_3). Löslich in Chloroform und Nitrobenzol.

$\text{VOCl}_3[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}]$ (302.5) Ber. V 16.84 N 4.63 Cl 35.17 Gef. V 16.68 N 4.69 Cl 35.07

10. *Vanadin(V)-oxotrichloro-o-phenanthrolin*, $\text{VOCl}_3[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]$: Analog 4. aus 0.87 g (= 5 mMol) VOCl_3 in 10 ccm Chloroform und 0.9 g (= 5 mMol) *o-Phenanthrolin* in 50 ccm Chloroform; schwarze Kriställchen, Ausb. 1.65 g (93.2% d. Th.).

$\text{VOCl}_3[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]$ (353.5) Ber. V 14.41 C 40.77 H 2.28 N 7.93 Cl 30.09
Gef. V 14.17 C 39.75 H 2.28 N 7.63 Cl 29.87

11. *Vanadin(V)-oxotrichloro-azobenzol*, $\text{VOCl}_3[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5]$: Darstellung analog 4. aus 5.2 g (= 30 mMol) VOCl_3 in 10 ccm Chloroform und 5.4 g (= 30 mMol) *Azobenzol* in 50 ccm Chloroform. Schwarze Kriställchen, Ausb. 0.85 g (8% d. Th.). Der Ligand läßt sich durch Hydrolyse unverändert wiedergewinnen: Schmp. 66.5° (*Azobenzol*: 68°).

$\text{VOCl}_3[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5]$ (355.5) Ber. V 14.34 N 7.88 Cl 29.93
Gef. V 14.78 N 7.20 Cl 29.57

12. *Komplexbildung des VOCl_3 mit aromatischen Kohlenwasserstoffen*: Unter Kühlung werden jeweils 1.73 g (= 10 mMol) VOCl_3 mit einer der gewünschten Konzentration entsprechenden Menge des Aromaten versetzt; dabei ist besonders bei *p*-Xylol und Mesitylen jede Lichteinwirkung auszuschließen. Beim Vermischen tritt sofort eine rote bis violette Färbung auf; auch bei längerem Aufbewahren bei tiefen Temperaturen fällt kein Vanadin(V)-Komplex aus. Bei Mesitylen tritt nach kurzer Zeit auch bei Lichtausschluß Abscheidung einer Vanadium(IV)-Verbindung auf, deren Zusammensetzung noch nicht geklärt werden konnte. — Die Lösungen wurden zur Aufnahme der Spektren mit CHCl_3 verdünnt.

II. Absorptionsspektren der Komplexe im sichtbaren und ultravioletten Gebiet

Die Spektren wurden mit einem registrierenden Spektralphotometer Beckman DK 2 in Quarzküvetten der Schichtdicke 1 cm, 0.1 cm sowie 0.025 cm aufgenommen. Wegen der Lichtempfindlichkeit der Lösungen wurden für kleine Abszissen-Abschnitte jeweils frische Lösungen verwendet; es ließ sich jedoch auch auf diese Weise ein Abfall der Extinktion während der Aufnahme, d. i. in der Richtung von längeren nach kürzeren Wellen, nicht vermeiden. Auf Grund der dadurch bedingten Ungenauigkeit der Extinktionswerte war eine Berechnung von K_{Dis} aus den optischen Werten, etwa im Falle $\text{VOCl}_3 \cdot 2$ Campher und $\text{VOCl}_3/\text{Benzol}$, bisher nicht möglich. Die Spektren der schwerlöslichen Komplexe ($c = 10^{-4}$ Mol/l) zeigen auf Grund der starken Dissoziation nur geringfügige Abweichungen gegenüber der Summe der Spektren der Bestandteile des Komplexes ($c = 10^{-4}$ Mol/l); in einigen Fällen jedoch ist ein verbreiteter Anstieg im langwelligen Bereich des Spektrums bzw. eine starke Verbreiterung der VOCl_3 -Bande erkennbar. Diese langwellige Absorption zeigt sich deutlich im Falle der beiden relativ gut löslichen Komplexe mit Campher und Acridin. Maxima der gleichen Größenordnung treten bei den Lösungen von VOCl_3 in den aromatischen Kohlenwasserstoffen Benzol, Toluol, *p*-Xylol und Mesitylen usw. auf.

III. Infrarotspektren

Die IR-Spektren wurden mit dem Spektralphotometer Perkin Elmer 21 im NaCl-Bereich aufgenommen. Während die Spektren der Komplexe mit Chinonen und N-Heterocyclen eine Verschiebung fast aller Banden des Liganden ergaben (eine Zuordnung ließ sich bisher nicht durchführen), zeigten die Aufnahmen der Komplexe mit Ketonen die unveränderte CO-Grundschiwingung der Liganden:

Ligand	$\bar{\nu}$ im freien Liganden	$\bar{\nu}$ im VOCl_3 -Komplex
Benzophenon	1653 (s, sp)	1669 (sp)
Fluorenon	1715 (s, sp)	1712 (sp)
Campher	1740 (s, sp)	1748 (sp)

Ferner werden neue, wahrscheinlich einer CO-Schwingung zugehörige Banden am langwelligen Ende der aufgeführten CO-Grundschiwingung beobachtet:

Ligand	$\bar{\nu}$ im Komplex
Benzophenon	1550 (m); 1563 (sh)
Fluorenon	1580 (sp); 1640 (v, sp); 1695 (w, sh)
Campher	1670 (m); 1724 (w, sp)