

WALTER HIEBER, ERNST WINTER und ERNST SCHUBERT  
**Reaktionen des Vanadinhexacarbonyls mit verschiedenartigen  
 Basen und die Säurefunktion von Vanadincarbonylwasserstoff-  
 Verbindungen, II<sup>1)</sup>**

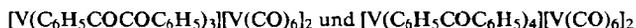
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München  
 (Eingegangen am 2. Juli 1962)

Vanadinhexacarbonyl zeichnet sich auch gegenüber O-Basen, wie Ketonen, Aldehyden, Alkoholen und Säureestern durch große Reaktionsfähigkeit aus, es übertrifft in dieser Hinsicht im allgemeinen noch das Kobaltcarbonyl. Mit Triphenylphosphinmethylen und Triphenylphosphinimin wurden ebenfalls derartige Basenreaktionen festgestellt. Die ionogene Struktur der Reaktionsprodukte entspr.  $[V(B)_n][V(CO)_6]_2$  wurde IR-spektroskopisch bestätigt. — Die Säurefunktion des Vanadincarbonylhydrids und seines triphenylphosphin-substituierten Derivats wurde potentiometrisch ermittelt. Das Vanadinhexacarbonylhydrid ist eine ähnlich starke Säure wie Kobaltcarbonylwasserstoff.

1. REAKTION DES  $V(CO)_6$  MIT O-BASEN, TRIPHENYLPHOSPHINMETHYLEN  
 UND TRIPHENYLPHOSPHINIMIN

In Fortführung früherer Arbeiten wurden weitere Umsetzungen des Vanadinhexacarbonyls mit Lewis-Basen<sup>2)</sup> durchgeführt. Neben Sauerstoffbasen wurden erstmals auch *Triphenylphosphinmethylen* und *Triphenylphosphinimin* als Reaktionspartner angewandt.

Im Sinne der schon früher<sup>2)</sup> festgestellten Valenzdisproportionierung des Metallatoms erhält man mit *Ketonen* wie *Aceton* und *Acetophenon* Basenreaktionsprodukte mit hexakoordinierten zweiwertigen Kationen entspr.  $[V(RR'CO)_6][V(CO)_6]_2$ ; derselbe Verbindungstyp bildet sich auch mit Cyclohexanon. Mit *Benzil* und *Benzophenon* entstehen dagegen nur Verbindungen mit koordinativ drei- bzw. vierzähligen Kationen:



Die sehr luftempfindlichen, in Aceton und Tetrahydrofuran löslichen Verbindungen zeigen in diesen Mitteln charakteristische *Leitfähigkeit* (Tab. 1). Beachtenswert ist die glatte Bildung der genannten tri-, tetra- und hexakoordinierten Vanadin(II)-Kationen. Denn wie ein Vergleich mit dem in seinem reaktiven Verhalten ähnlichen *Kobaltcarbonyl* zeigt<sup>3)</sup>, führen dort die analogen Reaktionen nur zu „Basenprodukten“ mit  $1/2$ , bzw.  $1/4$  Mol Keton pro Kobalt(II)-Kation, mit Aceton war überhaupt keine definierte Verbindung mehr zu erhalten. Diese Kobaltverbindungen weisen auch weitgehend unpolare Struktur auf, ihre frisch dargestellten Acetonlösungen zeigen nur geringe Leitfähigkeit.

<sup>1)</sup> 128. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 126. und 127. Mitteil.: W. HIEBER und H. BEUTNER, Z. anorg. allg. Chem. [1963], im Erscheinen. — Vgl. besonders „Über Reaktionsweisen des Vanadinhexacarbonyls“, I.: W. HIEBER, J. PETERHANS und E. WINTER, Chem. Ber. 94, 2572 [1961].

<sup>2)</sup> I. Mitteil., vgl. I. c.<sup>1)</sup>.

<sup>3)</sup> W. HIEBER und R. WIESBOECK, Chem. Ber. 91, 1156 [1958], und die dort zit. Lit.

Weniger gut reagieren *Aldehyde*. Mit *Acetaldehyd* wurde eine grüne, kristalline Substanz erhalten, während mit *Benzaldehyd* das nicht völlig analysenreine Produkt nur durch IR-spektroskopische Messungen als Basenreaktionsprodukt identifiziert werden konnte.

Bemerkenswert leicht wiederum reagieren verschiedene *Äther*. Dimethyläther, Tetrahydrofuran (THF) und Dioxan liefern sofort die grünen, kristallinen Basenprodukte. Das Vanadin(II)-Kation ist mit *Dioxan* und *Dimethyläther* als Liganden vier-, mit THF sechszählig, während mit Kobaltcarbonyl nur die Verbindung mit  $1/2$  Mol Dioxan/ $\text{Co}^{2\oplus}$  festgestellt werden konnte<sup>3)</sup>.

Mit *Alkoholen* und *Säureestern* erhält man ebenfalls Basenreaktionsprodukte. Während *Methanol* sehr lebhaft mit dem Carbonyl reagiert, setzen sich Säureester wesentlich langsamer um; Temperaturerhöhung zur Reaktionsbeschleunigung ist infolge eintretender Zersetzung zu vermeiden. Die Basenprodukte mit Säureestern sind bei Raumtemperatur bereits instabil.  $\text{CH}_3\text{OH}$  liefert bei der Umsetzung mit  $\text{V}(\text{CO})_6$  zuerst ein dunkles Öl, das i. Vak. leicht zu den grünen Kristallen der Hexamethanol-Verbindung  $[\text{V}(\text{CH}_3\text{OH})_6][\text{V}(\text{CO})_6]_2$  erstarrt. *Essigsäure-* und *Benzoessäure-äthylester* geben gelbgrüne kristalline Verbindungen. Die K. Z. des  $\text{V}^{2\oplus}$  beträgt im ersteren Falle vier, mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  bildet sich dagegen nur mehr ein zweifach koordiniertes Kation. Mit *Oxalsäure-* und *Malonsäure-diäthylester* entstehen indessen Verbindungen mit drei Mol wohl cyclisch gebundenem Ester pro kationischem koordinativ 6-zähligem  $\text{V}^{2\oplus}$ .

Die Umsetzung von  $\text{V}(\text{CO})_6$  mit *Triphenylphosphinmethylen* ( $\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ , *Triphenylphosphinimin* und *Triphenylarsinoxid* führt in lebhafter Reaktion zu gelben, braunen und blaugrünen Basenreaktionsprodukten mit tetrakoordinierten Vanadin(II)-Kationen:  $[\text{V}(\text{CH}_2=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4][\text{V}(\text{CO})_6]_2$ ,  $[\text{V}(\text{HN}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4][\text{V}(\text{CO})_6]_2$  und  $[\text{V}(\text{OAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4][\text{V}(\text{CO})_6]_2$ . Auch diese Substanzen sind luftempfindlich, gut löslich in Aceton und THF; in Petroläther, gewöhnlich auch in Benzol, sind sie unlöslich.

Im Anschluß an die schon früher untersuchten Reaktionsweisen mit *N-Basen*<sup>2,4)</sup> wurde bei der Umsetzung mit *Morpholin* die Bildung einer Verbindung mit 6-zähligem Kation  $[\text{V}(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH})_6][\text{V}(\text{CO})_6]_2$  festgestellt, die Entstehung eines Formylierungsproduktes war dabei nicht zu beobachten. Im übrigen tritt die Basenreaktion mit formylierten Verbindungen durchaus ein. Mit *Formylmorpholin*, *Dimethylformamid* und *Benzamid* erhält man in allen Fällen Verbindungen mit hexakoordinierten Vanadin(II)-Kationen, z. B.  $[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2)_6][\text{V}(\text{CO})_6]_2$ .

Die Hexacarbonylvanadate mit ihren komplexen Kationen wurden wiederum durch ihre *intensive CO-Absorption* bei ca. 1850/cm (fest in KBr) charakterisiert<sup>2)</sup>. Die C=O-Frequenzen der über den Sauerstoff an das Vanadin(II)-Kation gebundenen Ketone und Aldehyde liegen im Vergleich zu den freien Liganden wesentlich niedriger, z. B. 1682 (Aceton), 1632 (Acetophenon), 1595/cm (Benzaldehyd).

4) W. HIEBER und N. KAHLN, Chcm. Ber. 91, 2226 [1958].

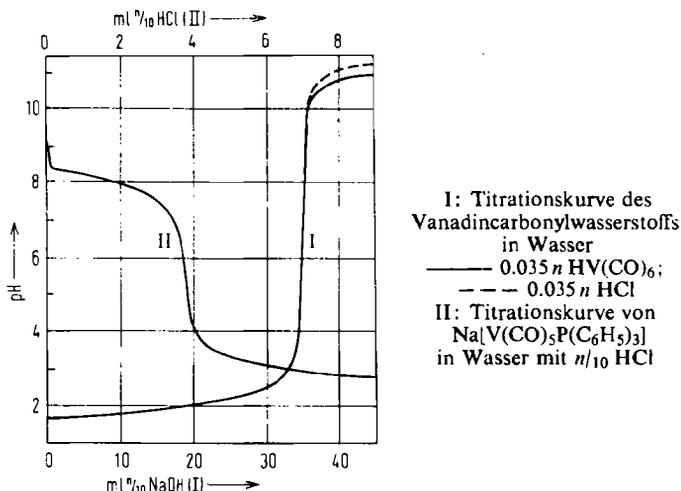
Tab. 1. Hexacarbonylvanadate

Ligand im Kation Verbindung	Farbe	% V		% C		Leitfähigkeit in Aceton (20°) v[ $\mu$ -Mol $^{-1}$ ]	Leitfähigkeit in Aceton (20°) $\mu$ [ $\Omega^{-1}$ cm $^2$ Mol $^{-1}$ ]
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.		
Aceton [V(CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]V(CO) <sub>6</sub> l <sub>2</sub>	rotbraun	18.25	18.41	43.03	43.26	900	280
Acetophenon [V(CH <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>6</sub> ]V(CO) <sub>6</sub> l <sub>2</sub>	schwarz	12.63	12.67	59.56	59.29	1632	305
Benzophenon [V(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]V(CO) <sub>6</sub> l <sub>2</sub>	schwarz	12.55	12.58	63.12	63.11	1152	294
Cyclohexanon [V(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O) <sub>6</sub> ]V(CO) <sub>6</sub> l <sub>2</sub>	gelb	14.18	14.4	53.49	54.19	1291	179
Benzil [V(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]V(CO) <sub>6</sub> l <sub>2</sub>	graublau	13.67	13.6	57.90	57.84	—	—
Acetaldehyd [V(CH <sub>3</sub> CHO) <sub>6</sub> ]V(CO) <sub>6</sub> l <sub>2</sub>	gelbgrün	20.29	20.20	38.27	38.34	1537	81
Benzaldehyd [V(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO) <sub>6</sub> ]V(CO) <sub>6</sub> l <sub>2</sub>	schwarz	13.58	12.5	—	—	890	18.9
Dimethyläther [V(CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]V(CO) <sub>6</sub> l <sub>2</sub>	grün	22.71	23.20	35.68	35.56	861	327
Tetrahydrofuran [V(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>6</sub> ]V(CO) <sub>6</sub> l <sub>2</sub>	grün	16.59	16.75	46.92	46.51	1288	253
Dioxan [V(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]V(CO) <sub>6</sub> l <sub>2</sub>	olivgrün	18.17	18.10	39.96	39.52	700	267

Methylalkohol $[\text{V}(\text{CH}_3\text{OH})_6][\text{V}(\text{CO})_6]_2$	22.44	22.5	31.74	31.85	880	280
Essigsäure-äthylester $[\text{V}(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)_4][\text{V}(\text{CO})_6]_2$	18.17	18.1	39.97	39.17	1388	303
Benzoesäure-äthylester $[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5)_2][\text{V}(\text{CO})_6]_2$	19.36	19.9	--	--	783	163
Oxalsäure-diäthylester $[\text{V}(\text{H}_2\text{C}_2\text{OOC}-\text{COOC}_2\text{H}_5)_2][\text{V}(\text{CO})_6]_2$	16.5	16.1	39.06	40.09	--	--
Malonsäure-diäthylester $[\text{V}(\text{H}_3\text{C}_2\text{OOCCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2][\text{V}(\text{CO})_6]_2$	15.78	16.1	40.8	39.29	--	--
Triphenylphosphinmethylen $[\text{V}((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2)_4][\text{V}(\text{CO})_6]_2$	9.59	9.57	7.77% P	7.65% P	1562	316
Triphenylphosphinimin $[\text{V}(\text{HN}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4][\text{V}(\text{CO})_6]_2$	9.55	9.7	7.99% P	8.2% P	--	--
Triphenylarsinoxid $[\text{V}(\text{OAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4][\text{V}(\text{CO})_6]_2$	8.60	8.3	56.75	57.04	1922	253
Morpholin $\text{V}(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH})_6[\text{V}(\text{CO})_6]_2$	15.13	15.3	42.72	42.15	--	--
Formylimorpholin $[\text{V}(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NCHO})_6][\text{V}(\text{CO})_6]_2$	12.99	13.1	42.75	42.72	--	--
Dimethylformamid $[\text{V}(\text{HCON}(\text{CH}_3)_2)_6][\text{V}(\text{CO})_6]_2$	16.5	16.6	38.95	39.45	4590	238
Benzamid $[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2)_6][\text{V}(\text{CO})_6]_2$	12.51	12.2	53.3	52.41	7610	211

2. DIE SÄUREFUNKTION DES VANADINCARBONYLHYDRIDS  
UND SEINES PHOSPHINSUBSTITUIERTEN DERIVATS

Im Anschluß an frühere Untersuchungen, speziell über entspr. Hydrogen-Kobalt-carbonyle<sup>5)</sup> wurde die *Säurefunktion des Vanadincarbonylhydrids*,  $\text{HV}(\text{CO})_6$ , und seines *Triphenylphosphin-substituierten Derivats*,  $\text{HV}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , durch *potentiometrische Titration* festgestellt. Das reine Vanadinhexacarbonylhydrid konnte bisher in Substanz nicht dargestellt werden, doch sind seine ätherischen Lösungen leicht zu erhalten. Nach Versetzen derselben mit reichlich Wasser und Abziehen des Äthers lassen sich wäßrige Lösungen des Vanadincarbonylwasserstoffs gewinnen, die zur potentiometrischen Titration geeignet sind. Es zeigt sich, daß das Hydrid bei Raumtemperatur in Wasser unverändert löslich ist, offensichtlich eine Folge seiner sauren Funktion, entspr. der Dissoziation in  $[\text{V}(\text{CO})_6]^\ominus$  und  $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ . Die klaren, gelben Carbonylhydridlösungen sind unter Luftausschluß recht haltbar, dagegen kommt es bei Anwesenheit geringster Spuren von Luftsauerstoff zur Abscheidung von schwarzem Vanadinhexacarbonyl. Zur potentiometrischen Titration der Carbonylwasserstofflösung wurde wie früher eine *Glaselektrode* verwendet. Die Titrationskurve, wie sie bei der Neutralisation mit  $n/10$  NaOH erhalten wird, zeigt den typischen Verlauf einer



*starken Säure* (Abbild.). Der Umschlagpunkt liegt im neutralen Gebiet; die Titrationskurve fällt mit derjenigen einer Salzsäure gleicher Konzentration innerhalb der Meßgenauigkeit — bis auf geringe, noch ungeklärte Abweichungen bei höheren pH-Werten — zusammen. Der gemessene Anfangs-pH-Wert einer  $0.035\ n$   $\text{HV}(\text{CO})_6$ -Lösung beträgt 1.68 und stimmt damit mit dem errechneten nahe überein, wenn man bei vollständiger Dissoziation einen Aktivitätskoeffizienten  $\gamma = 0.81$  zugrundelegt (ber. pH 1.55). Vanadincarbonylhydrid ist somit eine *ähnlich starke Säure wie  $\text{HCo}(\text{CO})_4$* .

<sup>5)</sup> W. HIEBER und W. HÜBEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 235 [1953];  
W. HIEBER und E. LINDNER, Chem. Ber. **94**, 1417 [1961].

Die direkte Titration einer wäßrigen Lösung des *phosphinsubstituierten Vanadincarbonylhydrids*  $\text{HV}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  mit  $n/10$  NaOH ist wegen der Schwerlöslichkeit in Wasser unmöglich. Deshalb wurde das *Natriumsalz* mit  $n/10$  HCl wiederum unter Verwendung einer Glaselektrode titriert. Nach dem Verlauf der Potentialkurve ist das Hydrid einbasig und in wäßriger Lösung nur schwach dissoziiert. Infolge seiner Schwerlöslichkeit stellt sich kein Puffergleichgewicht ein. Für den pH-Wert der Mischung einer Säure mit deren korrespondierender Base gilt

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \log \frac{C_B}{C_S} ;$$

auf Grund der Schwerlöslichkeit bleibt das Glied  $\log C_S$  konstant (gleich seiner Löslichkeit in Wasser). Die Potentialkurve zeigt daher nach dem Knick am Anfang eine einfache logarithmische Form. Die Dissoziationskonstante wurde aus den pH-Werten der titrierten Lösung bei verschiedenen Konzentrationen an  $[\text{V}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^\ominus$  unter der Annahme berechnet, daß die Konzentration der Lösung an undissoziiertem  $\text{HV}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  konstant bleibt ( $\sim 10^{-4}$  Mol/l). Die nur sehr geringe Wasserlöslichkeit des Hydrids ist schwierig experimentell zu bestimmen, doch kann sie auch rechnerisch aus den Hydrolyse-pH der Natriumsalzlösung und aus einem beliebigen pH-Wert (d. h. zwischen pH 7.5—8.5) der Titrationskurve überprüft werden. Darnach beträgt sie  $1.1 \cdot 10^{-4}$  Mol/l. Aus dem MWG folgt für das Gleichgewicht



unter Berücksichtigung der Aktivitätskonzeption

$$\text{p}K_S = \text{pH} + \log \gamma_{C_S} - \log \gamma_{C_B}.$$

Aus dem erweiterten Debye-Hückel-Gesetz errechnet sich der Aktivitätskoeffizient des Carbonylmetallatanions zu  $\gamma = 0.93$ . Die Aktivitäten des  $\text{H}_3\text{O}^\oplus$  wurden unmittelbar gemessen. Der Aktivitätskoeffizient des undissoziierten  $\text{HV}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (neutrales Molekül) kann innerhalb des Debye-Hückel-Gebietes = 1 gesetzt werden.

Tab. 2. Bestimmung der Dissoziationskonstante von  $\text{HV}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

pH	$\log [\text{V}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^\ominus \cdot \gamma$	$\text{p}K_S$	$K_S$
8.25	-2.58	6.87	$1.3 \cdot 10^{-7}$
8.0	-2.78	6.82	$1.5 \cdot 10^{-7}$
7.65	-3.06	6.75	$1.6 \cdot 10^{-7}$

Aus den Messungen ergibt sich als Mittelwert für die Dissoziationskonstante des Hydrids in Wasser bei 20°

$$K_S = 1.5 \cdot 10^{-7}.$$

Die Verbindung  $\text{HV}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  ( $\text{p}K_S = 6.8$ ) stellt somit gegenüber dem Vanadincarbonylwasserstoff eine *wesentlich schwächere Säure* dar, in Übereinstimmung mit den schon früher begründeten Verhältnissen bei den phosphinsubstituierten Kobaltcarbonylen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE sprechen wir unseren verbindlichsten Dank für die Unterstützung unserer Arbeiten aus.

## EXPERIMENTELLES

Bezüglich der *Arbeitsmethodik* kann auf die frühere Abhandlung<sup>2)</sup> verwiesen werden.

Die Umsetzung des Vanadinhexacarbonyls mit den N- und O-Basen erfolgte im allgemeinen in der benzolischen Lösung der Komponenten. Soweit es sich um Reaktionen mit flüssigen, niedrigsiedenden Liganden, wie Aceton, Methanol, THF und Essigsäure-äthylester handelt, ließ man dieselben unmittelbar auf das Carbonyl einwirken. Dimethyläther wurde direkt auf die eingefrorene Benzol-Lösung des Hexacarbonyls aufkondensiert. Das nach G. WITTIG<sup>6)</sup> aus  $\text{NaNH}_2$  und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_3]\text{Br}$  in flüss.  $\text{NH}_3$  erhaltene Triphenylphosphinmethylen, wurde gleichfalls in Benzol-Lösung mit  $\text{V}(\text{CO})_6$  zur Reaktion gebracht, ebenso das Triphenylphosphinimin<sup>7)</sup>.

Die *potentiometrischen Titrations* wurden in einem Titrationsgefäß unter Luftausschluß vorgenommen. Eine hochohmige, abgeschirmte Glaselektrode sowie eine Kalomel-Bezugselektrode dienten zur pH-Messung. Die Spannungen wurden mit einem Röhrenvoltmeter gemessen. Eine Eichung mit Pufferlösungen ging jeder Titration voraus. Im einzelnen wird auf frühere Arbeiten<sup>5)</sup> verwiesen.

*Titration des Vanadinhexacarbonylwasserstoffs*: In einem Schlenk-Rohr wurde eine abgewogene Menge (30–40 mMol)  $\text{K}[\text{V}(\text{CO})_6]$  in Äther gelöst und durch Zugabe von verd. Phosphorsäure das Hydrid freigesetzt. Die abgetrennte äther. Lösung wurde durch wiederholtes Waschen mit  $\text{N}_2$ -gesätt. Wasser von Phosphorsäure befreit und nach Zusatz von reichlich Wasser der Äther i. Vak. abgezogen. Die gelbe, schwach getrübbte Lösung, etwa 80–100 ccm, wurde nach dem Filtrieren unmittelbar titriert.

*Titration des  $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$* : Im Titrationsgefäß wurden unter sorgfältigem Luftausschluß 3–4 mMol triphenylphosphin-substituiertes Natriumsalz in 100 ccm Wasser gelöst. Die klare, gelbe Lösung schied bereits nach Zugabe weniger Tropfen  $n/10$  HCl das in Wasser schwerlösliche Hydrid aus. Zur Bestimmung der geringen Wasserlöslichkeit des Hydrids wurden 1000 ccm einer Natriumsalzlösung mit der äquivalenten Menge  $n/10$  HCl versetzt, bis zur Sättigung geschüttelt und nach dem Ansäuern ausgeäthert. Die Gehaltsbestimmung des  $\text{HV}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  in der auf wenige ccm eingedunsteten, gelben Ätherlösung erfolgte durch Farbvergleich mit einer Lösung bekannter Konzentration. Die ermittelte Löslichkeit beträgt danach  $\sim 10^{-4}$  Mol/l.

<sup>6)</sup> G. WITTIG und Mitarbb., Chem. Ber. **87**, 1318 [1954]; **88**, 1654 [1955].

<sup>7)</sup> Herrn Prof. Dr. R. APPEL, Heidelberg, sprechen wir für die Überlassung dieses Präparates unseren verbindlichsten Dank aus.