

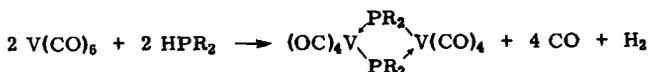
WALTER HIEBER und ERNST WINTER

Zur Kenntnis der Reaktionen des Vanadinhexacarbonyls mit Phosphinen, III¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 5. November 1963)

Die Reaktionen des Vanadinhexacarbonyls mit *tertiären Phosphinen* führen zu Disubstitutionsverbindungen $V(CO)_4(PR_3)_2$, die je nach Basizität der Phosphine ein- oder zweikernig gebaut sind. Einkernige, paramagnetische Verbindungen leiten sich vom Triphenyl-, Triäthyl- und Tri-*n*-propylphosphin ab, mit *Tricyclohexylphosphin* dagegen entsteht ein *diamagnetisches, zweikerniges Derivat*. *Phosphorwasserstoff*, *Mono-* und *Diphenylphosphin* bilden mit $V(CO)_6$ in Lösung unter CO- und Wasserstoffabgabe tiefgrüne zweikernige Verbindungen mit PR_2 -Brücken (R = C_6H_5 oder/und H):



Ohne Lösungsmittel lassen sich mit Mono- und Diphenylphosphin auch die gelborangefarbenen Derivate $V(CO)_4(H_2PC_6H_5)_2$ und $V(CO)_4[HP(C_6H_5)_2]_2$ fassen, doch nimmt ihre Neigung, unter Wasserstoffabgabe in die grünen μ -Brückenverbindungen überzugehen, mit der Zahl der an P gebundenen H-Atome beträchtlich zu.

Mit *Triphenylphosphin* reagiert Vanadincarbonyl in *indifferenten Lösungsmitteln* bei Raumtemperatur unter Substitution von 2 Mol Kohlenoxid pro Atom Vanadin unter Bildung von $V(CO)_4[P(C_6H_5)_3]_2$. Die Umsetzung ist damit ähnlich derjenigen des Mangan-²⁾ und Kobaltcarbonyls³⁾, die dort unter bestimmten Bedingungen zu monosubstituierten Derivaten führt. Bei Einwirkung von *Triäthyl-* und *Tri-*n*-propylphosphin* entstehen gleichfalls unter Substitution von CO durch das entsprechende Phosphin die rotbraunen Verbindungen $V(CO)_4[P(C_2H_5)_3]_2$ und $V(CO)_4[P(n-C_3H_7)_3]_2$. Die Stabilität speziell der Bis(tri-*n*-propylphosphin)-Verbindung übertrifft beträchtlich die des Tetracarbonyl-bis(triphenylphosphin)-vanadins. Beide Derivate zeigen ein magnetisches Moment von 1.79 B. M. und sind somit *einkernig* gebaut. Dies steht auch in Übereinstimmung mit den IR-spektroskopischen Untersuchungen; es tritt stets nur *eine* intensive CO-Bande bei den bisher erwähnten Phosphinverbindungen auf (s. unten).

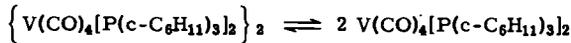
Die Umsetzung von $V(CO)_6$ mit *Tricyclohexylphosphin* in Hexan liefert einen voluminösen Niederschlag. Nach Umkristallisieren aus Methanol erhält man hellgelbe Kristalle der Zusammensetzung $V(CO)_4[P(c-C_6H_{11})_3]_2$. Überraschenderweise erwies sich diese Substanz als *diamagnetisch*. Damit muß für Tetracarbonyl-bis(tricyclohexylphosphin)-vanadin zumindest für den Festzustand eine *dimere Struktur* angenommen

¹⁾ 137. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 136. Mitteil.: TH. KRUCK und M. HÖFLER, Chem. Ber. **96**, 3035 [1963]. — Vgl. besonders „Reaktionen des Vanadinhexacarbonyls usw.“, II.: W. HIEBER, E. WINTER und E. SCHUBERT, Chem. Ber. **95**, 3070 [1962].

²⁾ W. HIEBER und W. FREYER, Chem. Ber. **92**, 1765 [1959].

³⁾ W. HIEBER und W. FREYER, Chem. Ber. **91**, 1230 [1958].

werden; das Vanadinatom erreicht hierbei Edelgaskonfiguration. In Lösung liegt nach IR-spektroskopischen Untersuchungen vermutlich ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht zwischen der monomeren und dimeren Form vor:

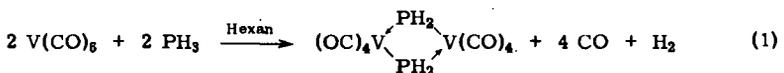


Die Disubstitutionsprodukte des Vanadinhexacarbonyls zeigen damit analoges Verhalten wie die Monophosphin-tetracarbonyl-mangan-Verbindungen $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}_3$, die gleichfalls je nach der Natur des Restes R ein- oder zweikernig gebaut sein können²⁾. Die zweikernige Struktur erklärt sich wohl mit der im Vergleich zum Kohlenoxid sowie auch Triphenyl-, Triäthyl- und Tri-n-propylphosphin *stärkeren Donor- und schwächeren π -Elektronenacceptor-Eigenschaften* des Tricyclohexylphosphins. Als Maßzahl für die Stärke der Donoreigenschaften läßt sich die Basizität der Phosphine heranziehen. Ordnet man die hier verwendeten Phosphine nach abnehmender Basizität⁴⁾, so ergibt sich folgende Reihe: $\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3 > \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 > \text{P}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3 \gg \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 >$ sekundäre, primäre Phosphine. Nur Tricyclohexylphosphin, das von allen betrachteten Phosphinen die größte Basizität besitzt, bildet eine dimere Disubstitutionsverbindung.

Diese Verhältnisse lassen sich etwa wie folgt erklären. Im Vanadinhexacarbonyl wird die hohe negative Aufladung des Vanadinatoms durch zusätzliche $\text{V} \rightarrow \text{C}-\pi$ -Bindungsanteile („back donation“) vermindert. Beim Ersatz von zwei CO-Molekeln durch Tricyclohexylphosphin-Liganden mit ihren geringen π -Elektronen-Acceptoreigenschaften kommt es zu einer formal stärkeren negativen Aufladung des Vanadinatoms; dies führt zu einer Aufweitung des mit einem ungepaarten Elektron besetzten d-Orbitals. Das aufgeweitete Orbital wird dadurch bindungsfähig und es kommt, entsprechend dem PAULINGschen Elektroneutralitätsprinzip, unter Wegführung negativer Ladung vom zentralen Vanadinatom (Ladungsanhäufung zwischen beiden Vanadinatomen) zur Dimerisierung.

Die Umsetzung von Vanadinhexacarbonyl mit *Phosphorwasserstoff* in Hexan bei Raumtemperatur führt zu einer tiefblaugrünen Lösung, aus der sich nach Filtrieren und langsamem Eindunsten glänzend blauschwarze Kristallnadeln der Summenformel $\text{V}(\text{CO})_4\text{PH}_2$ isolieren lassen.

Nach Elektronenspin-Resonanz-Messungen in Benzol ist die Verbindung *diamagnetisch*. Kryoskopische *Mol.-Gewichtsbestimmungen* in Benzol ergaben unabhängig von der Konzentration ein Mol.-Gewicht von ca. 400, entsprechend dem doppelten Formelgewicht. Es treten jedoch keinerlei für CO-Brücken charakteristische IR-Absorptionsbanden auf. Somit ist ein *Zweikernkomplex mit μ -PH₂-Brücken* und echten Phosphor-Metall- σ -Bindungen⁵⁾ anzunehmen. Die Reaktion des Vanadinhexacarbonyls mit PH_3 sollte darnach unter Freisetzung von Wasserstoff verlaufen:



⁴⁾ A. HENDERSON JR. und C. A. STREULI, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5791 [1960].

⁵⁾ R. G. HAYTER, Nature [London] **193**, 872 [1962]; vgl. auch J. Amer. chem. Soc. **84**, 3046 [1962]; H. J. EMELÉUS und J. GROBE, Angew. Chem. **74**, 467 [1962]; M. L. H. GREEN und J. T. MOELWYN-HUGES, Z. Naturforsch. **17 b**, 783 [1962], W. HIEBER und H. DUCHATSCH, ebenda **18 b** [1963] im Erscheinen.

Da der Nachweis des Wasserstoffs in Gegenwart von Phosphorwasserstoff experimentell schwierig ist, wurden das analog reagierende *Mono-* und *Diphenylphosphin* herangezogen. Sekundäre und primäre Phosphine sind gute Komplexliganden, wie die Existenz zahlreicher Übergangsmetallkomplexe⁶⁾ beweist. Auch Substitutionsreaktionen sekundärer Phosphine mit Mangancarbonylchlorid wurden beobachtet⁷⁾. Tatsächlich ließen sich bei der Reaktion mit $V(CO)_6$ die erwarteten *Disubstitutionsprodukte* $V(CO)_4(H_2PC_6H_5)_2$ und $V(CO)_4[HP(C_6H_5)_2]_2$ bei *Abwesenheit von Lösungsmitteln* und raschem Arbeiten isolieren. Die gelborangefarbenen Verbindungen sind jedoch recht unbeständig und färben sich auch bei Luftausschluß langsam grün. Sie lösen sich in Hexan, Benzol und Methylenchlorid unter *Gasentwicklung* und Grünfärbung; bei Umsetzungen des Vanadinhexacarbonyls mit Mono- oder Diphenylphosphin erhält man unmittelbar tiefgrüne Lösungen. Diese Neigung zur Grünfärbung ist bei der Monophenylphosphin-Verbindung $V(CO)_4(C_6H_5PH_2)_2$ weitaus größer als beim analogen Diphenylphosphin-Derivat. Die Untersuchung ergab in beiden Fällen, daß es sich um einen Übergang der disubstituierten Derivate unter *Wasserstoffabgabe* in die zweikernigen Di- μ -phosphino-Verbindungen gemäß



handelt. Der nach Gl. (2) zu erwartende Wasserstoff wurde qualitativ (gaschromatographisch) festgestellt, wie auch *quantitativ* in der richtigen Größenordnung gefunden. Jedoch war es nicht möglich, die μ -Mono- bzw. -Diphenylphosphino-Verbindung analysenrein zu fassen, da sie sich infolge ihrer guten Löslichkeit in indifferenten Lösungsmitteln vom Phosphin nicht durch Umkristallisieren abtrennen ließen. Die grüne *Stammverbindung* $[V(CO)_4PH_2]_2$ erwies sich als analysenrein.

INFRAROTSPEKTREN

(Nach Arbeiten von W. BECK)

Bei den monomeren Tetracarbonyl-bis-phosphin-vanadin-Verbindungen $V(CO)_4(PR_3)_2$ ($PR_3 = P(C_6H_5)_3, P(C_6H_5)_2H, P(C_6H_5)H_2, P(n-C_3H_7)_3, P(C_2H_5)_3$) wird in Übereinstimmung mit *trans*-Konfiguration der beiden PR_3 -Reste jeweils nur *eine* intensive CO-Absorption beobachtet, die zweifellos der E_u -CO-Grundschiwingung zuzuordnen ist (Punktgruppe D_{4h}). Neben der intensiven CO-Bande zeigen diese Verbindungen eine oder zwei Absorptionen geringerer Intensität (vgl. Tabelle), welche die A_{1g} - bzw. B_{1g} -Grundschiwingungen darstellen dürften⁸⁾. Diese Schwiwingungen der Rassen A_{1g} und B_{1g} sind bei D_{4h} -Symmetrie IR-inaktiv. Man kann jedoch annehmen, daß sie infolge Symmetriestörung durch die PR_3 -Gruppen hier IR-aktiv werden. Die (magnetischen Messungen zufolge) im festen Zustand dimere Tricyclohexylphosphin-Verbindung $\{V(CO)_4[P(c-C_6H_{11})_3]_2\}_2$ zeigt nur in sehr verdünnten Lösungen *eine* intensive CO-Bande. In konzentrierten Lösungen werden zusätzlich weitere CO-Absorptionen beobachtet, die auch im Spektrum der *festen* Verbindung auftreten. Dieses Verhalten kann man zwanglos auf eine Dissoziation der dimeren Verbindung

⁶⁾ K. ISSLEIB und G. DÖLL, Z. anorg. allg. Chem. **305**, 1 [1960]; K. ISSLEIB und E. WENSCHUH, ebenda **305**, 15 [1960]; K. ISSLEIB und G. WILDE, ebenda **321**, 287 [1961].

⁷⁾ F. THEUBERT, Dissertat. Techn. Hochschule München 1961.

⁸⁾ Vgl. F. A. COTTON und C. S. KRAIHANZEL, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4432 [1962].

IR-Spektren von Vanadincarbonylverbindungen

Verbindung	Zustand	ν_{C-O} (cm^{-1})
$\text{V}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	fest in KBr	1970 m, 1850 ss
$\text{V}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}]_2$	fest in KBr	1952 w, 1881 (sh), 1850 ss; 2280 m ($\nu_{\text{P-H}}$)
$\text{V}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2]_2$	fest in KBr	1974 m, 1909 w (sh), 1842 ss; 2320 w, 2278 ww ($\nu_{\text{P-H}}$)
$\text{V}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_2$	Lösung in CH_2Cl_2	1979 w, 1852 ss
$\text{V}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	Lösung in CH_2Cl_2	1979 w, 1846 ss
$\{\text{V}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2]_2\}_2$	fest in Nujol	1957 m-s, 1857 m, 1795 ss } 1757 s } bb
$\{\text{V}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2]_2\}_2$	verd. Lösung in C_6H_6	2047 w, 1913 ss
$\{\text{V}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2]_2\}_2$	konz. Lösung in C_6H_6	2047 w, 1913 ss, 1864 m, 1789 s, 1763 m
$\{\text{V}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2]_2\}_2$	verd. Lösung in CH_2Cl_2	2042 w, 1909 ss
$\{\text{V}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2]_2\}_2$	konz. Lösung in CH_2Cl_2	2042 w, 1957 m, 1909 ss, 1848 w, 1803 ss
$[\text{V}(\text{VO})_4\text{PH}_2]_2$	Lösung in Heptan	2040 ww, 2008 ss, 1990 ss, 1982 s, 1955 s, 1925 ww ($\nu^{13}\text{C-O}$); 2316 ($\nu_{\text{P-H}}$)
$[\text{V}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	Lösung in Heptan	2000 s, 1982 ss, 1962 s, 1932 m-s
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{SC}_6\text{H}_5]_2$	Lösung in CCl_4	2095 ww, 2079 ss, 2022 ss, 2006 s, 1970 s, 1941 ww (sh($\nu^{13}\text{C-O}$))
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{TeC}_6\text{H}_5]_2$	Lösung in CCl_4	2056 s, 2006 ss, 1996 ss, 1965 s, 1933 ww ($\nu^{13}\text{C-O}$)

ww = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, ss = sehr stark, b = breit, (sh) = Schulter.

zurückführen. Die in sehr verdünnten Lösungen beobachtete intensive CO-Valenzfrequenz ist darnach der monomeren Molekel $V(CO)_4[P(c-C_6H_{11})_3]_2$ zuzuschreiben.

Die IR-Spektren der dimeren Verbindungen $[V(CO)_4PH_2]_2$ und $[V(CO)_4P(C_6H_5)_2]_2$ zeigen in Lösung jeweils vier starke Banden, die Valenzschwingungen endständiger CO-Gruppen entsprechen. Hingegen treten keine Absorptionen auf, die CO-Brücken zugeordnet werden können. Die sehr schwache Bande bei 1925/cm ($[V(CO)_4PH_2]_2$) dürfte einer $^{13}C-O$ -Valenzschwingung zukommen. Die Spektren dieser Vanadin-carbonyl-Verbindungen zeigen nun auffallende Ähnlichkeit mit denen von $[Mn(CO)_4SC_6H_5]_2$ ⁹⁾ und $[Mn(CO)_4TeC_6H_5]_2$ ¹⁰⁾. Es liegt nahe, wie bei diesen Mangan-carbonyl-Verbindungen eine Struktur der Punktgruppe D_{2h} anzunehmen. Dieses Modell läßt vier IR-aktive CO-Valenzschwingungen ($B_{1u} + 2B_{2u} + B_{3u}$) erwarten. Möglicherweise entspricht jedoch auch die kurzwellige Bande sehr geringer Intensität (bei $[V(CO)_4PH_2]_2$ und $[Mn(CO)_4SC_6H_5]_2$) einer CO-Grundschiwingung, so daß in diesem Falle mit einer geringeren Symmetrie als D_{2h} zu rechnen wäre.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie der DIREKTION DER BADISCHEN ANILIN- & SODAFABRIK AG, Ludwigshafen/Rh., danken wir verbindlichst für die Unterstützung unserer Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Versuche wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Luft in reinem Stickstoff durchgeführt.

Tetracarbonyl-bis(triäthylphosphin)-vanadin: 1.2 g (5.5 mMol) *Vanadinhexacarbonyl*¹¹⁾ werden in 50–100 ccm Hexan gelöst und bei Raumtemperatur 2.5 ccm (17.0 mMol) *Triäthylphosphin* zugegeben. Es setzt rasch Reaktion unter CO-Entbindung ein. Nach dem Filtrieren hinterbleibt beim Eindunsten ein rotbraunes Öl, das i. Vak. zu derben bräunlichen Kristallen erstarrt. Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln gut, in kaltem Methanol mäßig löslich. Die Verbindung ist vorteilhaft auch durch direkte Einwirkung von Triäthylphosphin auf Vanadinhexacarbonyl erhältlich. Hierzu versetzt man frisch sublimiertes Vanadinhexacarbonyl mit der entsprech. Menge Triäthylphosphin und wartet das Ende der Gasentbindung ab. Die sogleich anfallende rotbraune Substanz wird durch Dekantieren mit eiskaltem Methanol von anhaftendem Phosphin befreit und i. Hochvak. getrocknet; etwa vorhandenes, nicht umgesetztes Vanadinhexacarbonyl sublimiert dabei ab.

$V(CO)_4[P(C_2H_5)_3]_2$ (399.3) Ber. V 12.76 C 48.12 P 15.52 Gef. V 12.78 C 48.25 P 15.70

Tetracarbonyl-bis(tri-n-propylphosphin)-vanadin: $V(CO)_4[P(n-C_3H_7)_3]_2$ wird wie das analoge Triäthylphosphin-Derivat durch direkte Einwirkung von 3.0 ccm (15.0 mMol) *Tri-n-propylphosphin* auf 1.2 g (5.5 mMol) frisch sublimiertes *Vanadinhexacarbonyl* dargestellt. Nach Beendigung der CO-Entwicklung wird das rotbraune, gut kristallisierte Reaktionsprodukt 2–3 mal mit eiskaltem Methanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die Substanz ist im Vergleich zu den entsprech. Triphenyl- und Triäthylphosphin-Derivaten bemerkenswert stabil. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denen der voranstehenden Verbindung.

$V(CO)_4[P(n-C_3H_7)_3]_2$ (483.4) Ber. V 10.54 C 54.66 H 8.70 P 12.82
Gef. V 10.65 C 54.01 H 8.34 P 12.50

⁹⁾ W. BECK, Dissertat. Techn. Hochschule München 1959.

¹⁰⁾ W. HIEBER und TH. KRUCK, Chem. Ber. **95**, 2034 [1962].

¹¹⁾ Dargestellt nach R. ERCOLI, F. CALDERAZZO und A. ALBEROLA, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2966 [1960].

Octacarbonyl-tetrakis(tricyclohexylphosphin)-divanadin: Zur Messung des bei der Reaktion entbundenen Kohlenoxids löst man 1.50 g (6.9 mMol) sublimiertes *Vanadinhexacarbonyl* und 4.20 g (15.0 mMol) *Tricyclohexylphosphin* in 50 ccm absol. Hexan, friert mit flüssiger Luft ein und evakuiert das Reaktionsgefäß. Nach dem Auftauen läßt man ca. 10 Stdn. bei Raumtemperatur reagieren und erhitzt anschließend kurz auf 60°. Es wurden 290 ccm (reduziert) CO, entsprech. 1.90 Mol CO/V entbunden. Der bei der Reaktion gebildete voluminöse, gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen und anschließend mehrmals mit heißem Methanol digeriert. Aus den vereinigten filtrierten Methanolauszügen erhält man beim Abkühlen hellgelbe Kriställchen, die in Hexan wenig, in Benzol mäßig und in Methylenchlorid gut löslich sind.

$\{V(CO)_4[P(c-C_6H_{11})_3]_2\}_2$ (1447.7) Ber. V 7.04 C 66.37 H 9.00 Gef. V 6.89 C 66.19 H 8.94

Di- μ -phosphino-bis(tetracarbonylvandin): Phosphorwasserstoff wurde durch Zersetzen von Phosphoniumjodid mit verd. Kalilauge dargestellt. Um Spuren von Biphosphin und Wasser zu entfernen, leitet man das Gas zuerst durch eine auf -80° gekühlte Falle und anschließend über P_4O_{10} . Der reine *Phosphorwasserstoff* (ca. 10 l) wird im Verlauf von 5–6 Stdn. in eine Lösung von 4.0 g (18.2 mMol) *Vanadinhexacarbonyl* in 150–200 ccm Hexan geleitet. Es ist notwendig, die tiefdunkelgrüne Reaktionslösung 1–2 Tage stehen zu lassen; sofort isolierte Produkte erweisen sich als unrein. Die nun blaugrüne Lösung wird filtriert und i. Vak. eingedunstet. Die hierbei anfallenden glänzend blauschwarzen, mehrere mm langen, nadel-förmigen Kristalle sind in Hexan, Benzol und Methylenchlorid sehr gut löslich und unter Stickstoff haltbar. Dagegen zersetzen sich Lösungen in polaren Mitteln wie Aceton, THF oder Dimethylsulfoxid rasch unter Gasentwicklung und schmutziggelber Verfärbung. Nitrobenzol löst mit grüner Farbe *ohne meßbare Leitfähigkeit*. Auch die feste Verbindung zersetzt sich langsam beim Aufbewahren und ist dann in Benzol oder Hexan nur noch unvollständig löslich.

$[V(CO)_4PH_2]_2$ (391.9) Ber. V 26.00 C 24.51 H 1.02 P 15.81

Gef. V 25.94 C 24.41 H 1.28 P 16.12

Mol.-Gewichtsbestimmungen in Benzol: Im folgenden ist das beim Gewichtsbruch w (g Substanz/g Lösungsmittel) ermittelte Mol.-Gewicht (M) sowie die gemessene Gefrierpunktsniedrigung Δt aufgeführt.

w	0.01066	0.00800	0.00640
Δt	0.138	0.100	0.082
M	396	410	400

Umsetzungen mit Mono- und Diphenylphosphin

a) In 50 ccm Benzol werden 1.25 g (5.7 mMol) *Vanadinhexacarbonyl* gelöst und mit 1.3 ccm (11.7 mMol) *Monophenylphosphin* versetzt. Unter CO-Entbindung färbt sich die Reaktionslösung zuerst orange, dann rasch dunkelgrün. Nach 15–20 Stdn. wird filtriert und das Benzol i. Vak. abgezogen; die Substanz fällt meist sofort kristallin an und wird vorsichtig mit wenig eiskaltem Hexan gewaschen. Die nach dem Trocknen i. Hochvak. schwarzgrüne Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich; in Aceton und THF erfolgt rasch Zersetzung.

Zur *Kohlenoxid- und Wasserstoffbestimmung* werden 158.4 mg (0.72 mMol) *Vanadinhexacarbonyl*, 0.2 ccm *Monophenylphosphin* und 20 ccm Benzol in einem Einschlußrohr 72 Stdn. bei Raumtemperatur gehalten. Hierbei wurden 44.7 ccm (reduziert) Gas, entsprech. 2.26 Mol CO/V und 0.49 Mol H_2/V entbunden.

b) Die Umsetzung von 1.1 g (5.0 mMol) *Vanadinhexacarbonyl* mit 1.9 ccm (11.0 mMol) *Diphenylphosphin* erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie beim *Monophenylphosphin* beschrieben. Die Substanz fällt als feinkristallines, blaugrünes Pulver an.

Zur Kohlenoxid- und Wasserstoffbestimmung werden 125.8 mg (0.58 mMol) $V(CO)_6$, 0.5 ccm Diphenylphosphin und 20 ccm Benzol in einem Einschlußrohr 72 Stdn. bei Raumtemperatur gehalten. Hierbei wurden 42.0 ccm (reduziert) Gas, entspr. 2.45 Mol CO/V und 0.57 Mol H_2/V entbunden.

Die dargestellten Substanzen wurden IR-spektroskopisch identifiziert; jedoch waren beide infolge ihrer guten Löslichkeit oder Zersetzlichkeit in den gebräuchlichsten organischen Solventen bisher nicht analysenrein erhältlich.

$[V(CO)_4P(C_6H_5)_2]_2$ (696.3) Ber. V 14.65 C 55.40 H 2.90 P 8.90
Gef. V 14.1 C 56.9 H 3.4 P 8.3

Tetracarbonyl-bis(monophenylphosphin)-vanadin: 1.2 g (5.5 mMol) sublimiertes Vanadinhexacarbonyl werden mit 1.5 ccm (13.5 mMol) Monophenylphosphin versetzt. Unter langsamer CO-Entbindung färbt sich die Reaktionsmischung orange. Nach kurzer Zeit wird überschüss. Monophenylphosphin i. Hochvak. entfernt. Eine geringe grüne Verfärbung infolge spurenweiser Bildung der μ -Verbindung an der Oberfläche der gelborangefarbenen Kristalle ist nicht zu vermeiden. Versetzt man die Verbindung mit Benzol, Hexan oder Methylenchlorid, so löst sie sich unter schwacher Gasentwicklung und Grünfärbung; auch in festem Zustand färbt sie sich langsam grün. Zur Bestimmung des entbundenen Kohlenoxids wird eine gesonderte Einwaage von 220 mg $V(CO)_6$ mit 0.5 ccm Monophenylphosphin im Einschlußrohr umgesetzt. Die gemessene CO-Menge betrug 44.0 ccm (reduziert), entspr. 1.94 Mol CO/V.

$V(CO)_4(H_2PC_6H_5)_2$ (383.2) Ber. V 13.29 P 16.17 Gef. V 13.25 P 16.40

Tetracarbonyl-bis(diphenylphosphin)-vanadin: 1.25 g (5.7 mMol) frisch sublimiertes Vanadinhexacarbonyl werden mit 2.0 ccm (11.4 mMol) Diphenylphosphin unter denselben Bedingungen wie beim analogen Tetracarbonyl-bis(monophenylphosphin)-vanadin beschrieben umgesetzt. Überschuß an Diphenylphosphin ist jedoch sorgfältig zu vermeiden, da sich das hochsiedende Phosphin nur schwer entfernen läßt und die Kristallisation verhindert.

Tetracarbonyl-bis(diphenylphosphin)-vanadin zeigt ganz ähnliche Eigenschaften wie das Monophenylphosphin-Disubstitutionsprodukt.

$V(CO)_4[HP(C_6H_5)_2]_2$ (535.4) Ber. V 9.52 P 11.57 Gef. V 9.45 P 11.70

Messung der Suszeptibilitäten

T [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$ [cm ³ · g ⁻¹]	$\chi_{Mol}^{korr.} \cdot 10^6$ [cm ³ · Mol ⁻¹]	μ/μ_0
$V(CO)_4[P(C_2H_5)_3]_2$			
291	2.723 ± 4%	1087	1.80
195	4.220 ± 3%	1685	1.79
77	11.016 ± 4%	4399	1.80
$\Theta = -10^\circ K; \mu = 1.80 \pm 0.01$ B.M.			
$V(CO)_4[P(n-C_3H_7)_3]_2$			
293	2.015 ± 4%	974	1.79
195	3.250 ± 4%	1571	1.78
77	8.375 ± 3%	4048	1.79
$\Theta = -14^\circ K; \mu = 1.79 \pm 0.01$ B.M.			
$\{V(CO)_4[P(c-C_6H_{11})_3]_2$			
295	-0.632 ± 8%	-915	
195	-0.392 ± 15%	-567	
77	-0.543 ± 11%	-787	