

Achim Müller, V. V. Krishna Rao und Ekkehard Diemann

Übergangsmetallchalkogenverbindungen

## Über Diphenyldithiophosphinato-Komplexe von Vanadin(III), Vanadin(IV) und Molybdän(VI)

Aus dem Institut für Chemie der Universität Dortmund

(Eingegangen am 30. September 1970)

Die Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen  $[(C_6H_5)_2PS_2]_2MoO_2$  (**3**),  $[(C_6H_5)_2PS_2]_2VO$  (**4**) und  $[(C_6H_5)_2PS_2]_3V$  (**5**) werden beschrieben. Die Schwingungs- und Elektronenspektren werden mitgeteilt und letztere mit der Kristallfeldtheorie interpretiert. Für die Vanadin(III)-Verbindung lassen sich aus den Übergängen  $\nu_1({}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g})$  und  $\nu_2({}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P))$  die Werte für  $10 Dq = 13200/cm$  und  $B = 395/cm$  berechnen.

### Transition Metal Chalcogen Compounds

#### Diphenyldithiophosphinato Complexes of Vanadium(III), Vanadium(IV) and Molybdenum(VI)

The preparation and properties of the compounds  $[(C_6H_5)_2PS_2]_2MoO_2$  (**3**),  $[(C_6H_5)_2PS_2]_2VO$  (**4**), and  $[(C_6H_5)_2PS_2]_3V$  (**5**) are described. Their vibrational and electronic spectra are reported. The parameters  $10 Dq = 13200/cm$  and  $B = 395/cm$  were calculated from the electronic spectrum of the vanadium(III) compound.

Im Rahmen unserer Untersuchungen an Übergangsmetallchalkogenverbindungen des Typs  $MX_a^1X_b^2X_c^{3n-}$  ( $X^1 = O$ ;  $X^2 = S$ ;  $X^3 = Se$ ;  $M = V, Mo, W, Re$ ;  $a + b + c = 4$ ;  $n = 1, 2, 3$ ) haben wir an verschiedenen Thio- und Seleno-Anionen die Bindungsverhältnisse untersucht und diskutiert, so z. B. an  $MoO_2S_2^{2-}$  und  $WO_2S_2^{2-1)}$ . Da nach unseren Untersuchungen in den genannten Ionen ein mesomerer Bindungsausgleich über alle vier Bindungen vorliegt und sowohl die Metall-Sauerstoff- als auch die Metall-Schwefel-Bindungen hohe  $\pi$ -Anteile aufweisen, erschien die Beantwortung der Frage interessant, ob auch in S-substituierten Verbindungen die  $M-S$ -Bindung noch  $\pi$ -Bindungsanteile enthält<sup>1a)</sup>.

Mo(VI)-Verbindungen mit schwefelhaltigen Liganden darzustellen ist jedoch nach Literaturangaben<sup>2)</sup> schwierig, da praktisch in allen Fällen Reduktion eintritt. Weiterhin wird in der vorliegenden Arbeit über die Darstellung und Eigenschaften entsprechender Vanadin(III)- und Vanadin(IV)-Verbindungen berichtet.

<sup>1)</sup> A. Müller, E. Diemann und E. J. Baran, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

<sup>1a)</sup> Wir beabsichtigen in späteren Arbeiten Normalkoordinatenanalysen von Thiophosphinato-Komplexen durchzuführen.

<sup>2)</sup> P. C. H. Mitchell, Quart. Rev. **20**, 103 (1966).



Tabelle 1. Hauptabsorptionsbanden (cm<sup>-1</sup>)\* der Schwingungsspektren von **2**, **3**, **4** und **5** sowie ähnlicher Verbindungen<sup>4)</sup>

Zuordnung	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PO IR, Nujol <sup>4a)</sup>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PO(OH) IR, Nujol <sup>4a)</sup>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P(S)SH, <b>2</b> IR, Nujol <sup>4a)</sup>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> Na IR, Nujol <sup>4a)</sup>	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> , <b>3</b> Ra*, fest	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> VO, <b>4</b> IR, Nujol	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> V, <b>5</b> IR, Nujol
ν(SH)		2340 (m)					
ν(L)	1440 (m) 1120 (st) 996 (m)	1430 (m) 1125 (st) 960 (st)	1425 (m) 1095 (st) 1000 (m)	1425 (m) 1100 (st) 997 (s)	1425 (m) 1100 (st) 997 (s)	1430 (st) 1105 (st)	1435 (m) 1100 (st) 1000 (s)
ν(PO)	1190 (m)	1185 (m) 1179 (m)			993 (st)		
ν(MO)					922 (st) 891 (m)	995 (sst)	995 (st)
ν(L)	748 (Sch) 742 (m) 715 (m) 691 (st)	758 (m) 728 (st) 692 (st)	752 (Sch) 740 (m) 708 (st) 689 (st)	759 (Sch) 748 (m) 702 (st) 693 (Sch)	751 (m) 743 (m) 708 (st) 687 (st)	745 (st) 725 (Sch) 702 (st) 680 (st)	745 (st) 703 (m) 683 (m) 640 (m)
ν(PS) <sup>4c)</sup> vgl. l. c. <sup>4b)</sup>			650 (st)	648 (st)	638 (m) 631 (m)	635 (st)	640 (m)
ν(L)	~587 (br)		612 (m)	615 (m)	611 (s)	608 (m)	610 (s)
ν(PS) <sup>4c)</sup>			530 (st)	565 (st)	564 (Sch) 559 (st)	565 (st)	565 (st)
ν(L)	543 (Sch) 537 (st) 503 (s) ~450 (s)	553 (st) 534 (Sch) 526 (m) 437 (s)	482 (m) 442 (s)	528 (s) 490 (m) 450 (s)	487 (m) 444 (s)	482 (m) 472 (Sch) 445 (s)	485 (m) 444 (s)

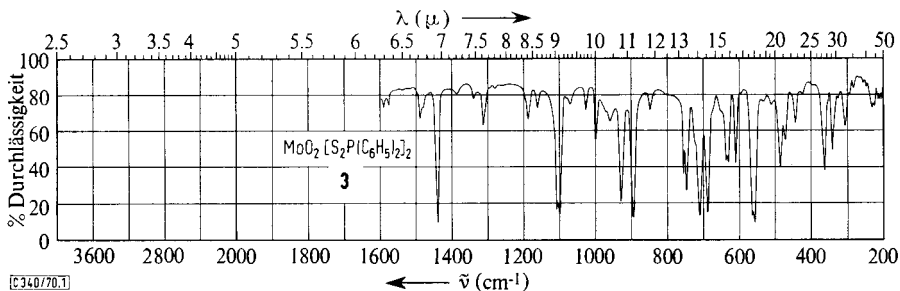
\* st = sehr stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter, br = breit; Ra = Raman-Spektrum.

4) Die Spektren wurden mit einem IR-Spektrographen Perkin-Elmer 225 vermessen. Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Lüttke, Göttingen, für die Möglichkeit an diesem Gerät zu messen. Die Ramanspektren wurden mit einem Coderg-Laser-Ramanspektrographen aufgenommen.

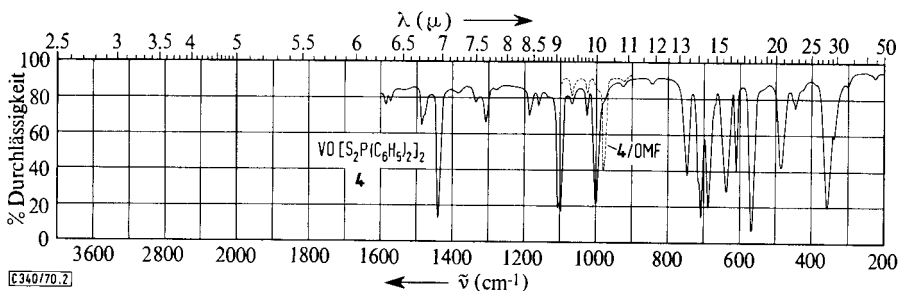
4a) Diese Spektren wurden mit einem Leitz-IR-Gerät aufgenommen.

4b) Vgl. auch W. Kuchen und H. Hertel, Angew. Chem. **81**, 127 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 89 (1969).

Die Spektren der anderen Verbindungen wurden zum Vergleich mit aufgeführt, um eine eindeutige Zuordnung der  $\nu(\text{PS})$ - und  $\nu(\text{MO})$ -Schwingungen zu ermöglichen.



Abbild. 1. IR-Spektrum (CsJ) von  $\text{MoO}_2[\text{S}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$  (3) im Bereich 1600–200/cm



Abbild. 2. IR-Spektrum (CsJ) von  $\text{VO}[\text{S}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$  (4) im Bereich 1600–200/cm

Es soll jedoch erwähnt werden, daß die  $\nu(\text{PS})$ -Schwingungen in den Metallkomplexen mit den  $\nu(\text{MS})$ -Schwingungen gekoppelt sind. Annähernd handelt es sich um  $\nu_s(\text{PS})$  und  $\nu_{as}(\text{PS})$ . Bei der Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$  (2) ist die Bande bei 650/cm jedoch  $\nu(\text{P}=\text{S})$  zuzuordnen.

Die beiden wichtigsten Banden von 3 liegen bei 932 und 901/cm, die den Schwingungen  $\nu_s(\text{MoO})$  und  $\nu_{as}(\text{MoO})$  zuzuordnen sind. Aus ihrer Lage und der vergleichbaren Intensität untereinander folgt eindeutig die *cis*-Konfiguration der beiden Sauerstoffatome. Der Winkel  $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$  sollte etwa  $105^\circ$  betragen (vgl. unten). Bei einer *trans*-Konfiguration würde  $\nu_s(\text{MoO})$  nur mit verschwindend geringer Intensität auftreten. Würde der Gesamtkomplex ein Symmetriezentrum besitzen, wäre diese Schwingung IR-inaktiv. Aus früheren Untersuchungen an Verbindungen mit einer  $\text{MoO}_2$ -Gruppe darf geschlossen werden, daß die höhere Schwingungsfrequenz  $\nu_s(\text{MoO})$  zuzuordnen ist<sup>2,5)</sup> (vgl. Tab. 2).

Die Kraftkonstanten der  $\text{MoO}_2$ -Gruppe lassen sich im vorliegenden Fall mit hinreichender Genauigkeit nach den Näherungsgleichungen von Cotton und Wing<sup>5)</sup> berechnen, da die Valenzschwingungen  $\nu_s(\text{MoO})$  und  $\nu_{as}(\text{MoO})$  sehr charakteristisch sind. Weil das Molybdänatom das weitaus schwerste Atom im Komplex ist, stellt es ein Kopplungshindernis dar. Da von vornherein die  $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ -Winkel nicht be-

<sup>5)</sup> F. A. Cotton und R. M. Wing, Inorg. Chem. 4, 867 (1965).

Tabelle 2. Valenzschwingungen  $\nu(\text{MoO})$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ), Kraftkonstanten  $f_{\text{MoO}}$  (in  $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ), Bindungsgrade  $N$  (nach Siebert<sup>6)</sup>) und Abstände  $r_{\text{MoO}}$  (in  $\text{\AA}$ ) einiger Molybdänoxoverbindungen \*) (abgeschätzt nach l. c.<sup>5)</sup>)

Verbindung		$\nu_s(\text{MoO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{MoO})$	Lit.	$N_{\text{MoO}}$	$r_{\text{MoO}}$	Lit.	$f_{\text{MoO}}$
$\text{O}_2\text{Mo}(\text{acac})_2$	I	935	905	7)	2.0	1.71	9)	6.86
$\text{O}_2\text{Mo}(\text{oxin})_2$	II	926	899	8)	2.0	1.72	9)	6.75
$\text{O}_2\text{Mo}(\text{dte})_2$	III	908	873	5)	1.9	1.73	9)	6.45
$\text{O}_2\text{Mo}(\text{dpdtp})_2$ (3)	IV	932	901	9)	2.0	1.71	9)	6.80
$[\text{O}_2\text{Mo}(\text{ox})\text{H}_2\text{O}]_2\text{O}^{2-}$	V	960	920	5)	2.0 <sub>5</sub>	1.69	5)	7.01
$[\text{OMo}(\text{acac})_2]_2\text{O}$	VI	961		10)	2.1 <sub>5</sub>	1.69	9)	7.46
$\text{OMoCl}_5^{2-}$	VII	967		11)	2.2	1.68	9)	7.55
$\text{OMoBr}_4^-$	VIII	985		12)	2.2 <sub>5</sub>	1.67	9)	7.84
$\text{O}_2\text{MoS}_2^-$	IX	873	840	1)	1.8	1.75	9)	5.96

\*) acac = Acetylacetonat, oxin = 8-Hydroxy-chinolin, dte = Dimethyl-dithiocarbamat, dpdtp = Diphenyl-dithiophosphinat, ox = Oxalat.

kannt sind, haben wir für 3 und weitere ähnliche Verbindungen die Kraftkonstanten  $f_{\text{MoO}}$  und  $f_{\text{MoO}/\text{MoO}}$  für verschiedene Winkel berechnet (Tab. 3). Es ergibt sich, daß die Valenzkraftkonstante praktisch unabhängig vom Winkel ist. Die Länge-Länge-Wechselwirkungskraftkonstante erweist sich jedoch als stark winkelabhängig. Der Winkel O—Mo—O sollte wegen der großen  $\pi$ -Elektronendichte in den beiden MoO-Bindungen auf jeden Fall größer als der reine Oktaederwinkel (nämlich  $90^\circ$ ) sein. Sowohl die Daten einer Röntgenstrukturanalyse an  $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{ox})\text{H}_2\text{O}]_2\text{O}^{13)}$

Tabelle 3. Valenzkraftkonstanten  $f$  und Wechselwirkungskraftkonstanten  $f'$  ( $= f_{\text{MoO}/\text{MoO}}$ ) (in  $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ) einiger Molybdänoxoverbindungen \*) unter Annahme verschiedener MoO<sub>2</sub>-Winkel  $\varphi$

Verbindung		$\varphi = 90^\circ$		$\varphi = 100^\circ$		$\varphi = 105^\circ$		$\varphi = 110^\circ$		Lit.
		$f$	$f'$	$f$	$f'$	$f$	$f'$	$f$	$f'$	
$\text{O}_2\text{Mo}(\text{acac})_2$	I	6.84	0.22	6.85	0.39	6.86	0.48	6.87	0.56	9)
$\text{O}_2\text{Mo}(\text{oxin})_2$	II	6.72	0.20	6.74	0.37	6.75	0.45	6.75	0.53	9)
$\text{O}_2\text{Mo}(\text{dte})_2$	III	6.41	0.25	6.42	0.41	6.45	0.51	6.44	0.56	9)
$\text{O}_2\text{Mo}(\text{dpdtp})_2$ (3)	IV	6.79	0.23	6.79	0.31	6.80	0.48	6.81	0.56	9)
$[\text{O}_2\text{Mo}(\text{ox})\text{H}_2\text{O}]_2\text{O}^{2-}$	V					7.01	0.44			5)a)
$\text{O}_2\text{MoS}_2^-$	IX							5.96	0.50	1)b)

\*) Abkürzungen vgl. Tab. 2. a)  $\varphi = 104^\circ$ . b)  $\varphi =$  Tetraederwinkel.

( $\angle \text{O—Mo—O} = 104^\circ$ ) als auch der Wert  $f_{\text{MoO}/\text{MoO}} = 0.48 \text{ mdyn}/\text{\AA}^{14)}$ , den man für einen Bindungswinkel von  $105^\circ$  berechnet (vgl. Tab. 3), machen einen etwa gleich großen Winkel für 3 wahrscheinlich.

6) H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 225 (1954).

7) M. L. Larson und F. W. Moore, Inorg. Chem. **1**, 856 (1962).

8) R. J. Magee und A. S. Witwit, Analytica chim. Acta [Amsterdam] **29**, 517 (1963).

9) Diese Arbeit.

10) M. L. Larson und F. W. Moore, Inorg. Chem. **2**, 881 (1963).

11) C. G. Barraclough, J. Lewis und R. S. Nyholm, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3552.

12) J. Selbin, J. chem. Ed. **41**, 86 (1964).

13) F. A. Cotton, S. M. Morehouse und J. S. Wood, Inorg. Chem. **3**, 1603 (1964).

14) Nach unseren früheren Untersuchungen (vgl. l. c.<sup>1)</sup>) sollte  $f_{\text{MoO}/\text{MoO}}$  für MoO-Bindungen mit starken  $\pi$ -Bindungsanteilen etwa  $0.5 \text{ mdyn}/\text{\AA}$  betragen, falls der O—Mo—O-Winkel in der Größenordnung des Tetraederwinkels liegt.

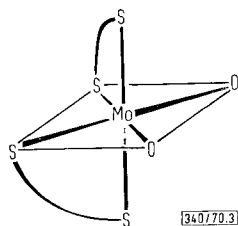
Bemerkenswert ist, daß in ähnlichen Komplexen mit einer  $\text{MoO}_2$ -Gruppe die Valenzkraftkonstanten vergleichbare Werte haben. Abgesehen von der in Tab. 2 aufgeführten Verbindung III gilt für I, II, IV und V  $f_{\text{MoO}} = 6.88 \pm 0.13 \text{ mdyn/\AA}$ . Dies deutet auf sehr ähnliche Bindungsverhältnisse der  $\text{MoO}_2$ -Gruppe in allen Verbindungen hin.

Interessant ist ferner ein Vergleich der  $f_{\text{MoO}}$ -Werte von **3** und den anderen in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen mit denen des  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ -Ions. Obwohl in **3** und den anderen Verbindungen ein Oktaeder vorliegt und im allgemeinen mit höherer Koordinationszahl die Valenzkraftkonstanten abnehmen, ist  $f_{\text{MoO}}$  größer als im Dithiomolybdat-Anion. Der Grund hierfür ist darin zu sehen, daß z. B. in **3** die  $\pi$ -Bindungen im wesentlichen in den beiden MoO-Bindungen lokalisiert sind, während sie im  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  über alle Bindungen delokalisiert sind. Hieraus folgt, daß in **3** die MoS-Bindungen nur sehr schwache  $\pi$ -Anteile aufweisen sollten.

Ist in einem Komplex nur eine MoO-Gruppe mit endständigem O-Atom vorhanden, so steigt die Valenzkraftkonstante weiter an, sofern wie in  $\text{MoOCl}_3^-$  und  $\text{MoOBr}_4^-$  die restlichen Bindungen keine nennenswerten  $\pi$ -Bindungsanteile enthalten. Obwohl es sich hier um  $\text{Mo}^{\text{V}}$ -Verbindungen handelt, ist dieser Effekt deutlich. Die nach Siebert<sup>6)</sup> berechneten Bindungsgrade ergeben Werte zwischen  $N = 1.8$  ( $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ) und  $N = 2.25$  ( $\text{MoOBr}_4^-$ ).

Trägt man für verschiedene Verbindungen mit MoO-Bindungen  $f_{\text{MoO}}$  gegen den MoO-Abstand  $r_{\text{MoO}}$  auf, so erhält man die physikalisch zu erwartende Kurve<sup>5)</sup>. Aus dieser lassen sich die in Tab. 2 angegebenen Abstände abschätzen, für **3** findet man  $r_{\text{MoO}} = 1.71 \text{ \AA}$ .

Aus der obigen Diskussion und der Tatsache, daß Molekulargewichtsbestimmungen in verdünnten Lösungen Werte für monomere Spezies ergeben, folgt die aus Abbild. 3 ersichtliche Struktur von **3** in verdünnten Lösungen.



Abbild. 3. Struktur von  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}_2]_2\text{MoO}_2$  (**3**) in verdünnter Lösung

Das Schwingungsspektrum von **4** ist aus Tab. 1 und Abbild. 2 ersichtlich. Die zu erwartenden Banden des Liganden lassen sich alle beobachten.  $\nu(\text{VO})$  liegt bei  $995/\text{cm}$ . Sie ist im vorliegenden Fall von einer Ligandenbande überlagert. Ihre eindeutige Identifizierung gelingt durch Messung des IR-Spektrums von **4** in Dimethylformamid. Hier tritt  $\nu(\text{VO})$  bei  $980/\text{cm}$  auf. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß das DMF die sechste Koordinationsstelle am Vanadin besetzt, was zwangsläufig eine Verschiebung von  $\nu(\text{VO})$  nach kleineren Wellenzahlen zur Folge hat.

Molekulargewichtsbestimmungen an verdünnten Lösungen ergeben, daß **4** unter diesen Bedingungen monomer vorliegt. Aus der Tatsache, daß infolge der Lage von  $\nu(\text{VO})$  eine endständige VO-Bindung vorliegt und daß die Lage der Ligandenschwingungen und besonders  $\nu(\text{PS})$  mit denen in anderen Komplexen, in denen **2** als zweizähliger Ligand auftritt, übereinstimmt, sollte **4** eine quadratisch pyramidale Struktur haben, wobei der Sauerstoff auf der pseudo-vierzähligen Achse sitzt.

Im Schwingungsspektrum von **5** (vgl. Tab. 1) sind ebenfalls alle Ligandenschwingungen erhalten. Zu bemerken ist fernerhin, daß die  $\nu(\text{PS})$ -Schwingungen (im wesentlichen  $\nu_{\text{as}}(\text{PS})$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{PS})$  der Gruppe SPS) in **3**, **4** und **5** praktisch konstante Lage besitzen. Hieraus folgt, daß die PS-Bindungsstärke in allen Verbindungen ziemlich konstant ist und kein starker Einfluß vom Zentralatom vorliegt.

### 3. Elektronenspektren und magnetische Messungen

In Tab. 4 sind die Elektronenspektren verschiedener Verbindungen mit  $\text{MoO}_2$ -Gruppen aufgeführt. Der Vergleich zeigt, daß es schwierig ist, die einzelnen Banden verschiedenen charge transfer-Übergängen, z. B.  $\text{O} \rightarrow \text{Mo}$  oder  $\text{L} \rightarrow \text{Mo}$ , zuzuordnen<sup>16a)</sup>. Dies ist im vorliegenden Fall aus Symmetriegründen nicht exakt möglich,

Tabelle 4. Elektronenspektren verschiedener  $\text{MoO}_2$ -Verbindungen<sup>\*)</sup>, Bandenlagen in  $\text{cm}^{-1}$  (in Klammern  $\lg \epsilon$ )

Verbindung	Lösungsmittel	$10^{-3} \cdot \nu_1$	$10^{-3} \cdot \nu_2$	$10^{-3} \cdot \nu_3$	Lit.
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2$	Äther	41.0 (~3.7)	44.2 (~3.85)		15)
	Dioxan	27.4 (1.15)	44.6 (3.68)		16)
$\text{MoO}_2\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$	wäßr. HCl	34.5 (~3.7)	44.2 (~3.85)		15)
$\text{MoO}_2\text{Cl}_4^{2-}$	wäßr. HCl	32.3 (~3.7)	44.2 (~3.85)		15)
$\text{MoO}_2\text{Br}_2$	Dioxan	27.4 (1.62)	37.3 (3.59)		16)
$\text{MoO}_2(\text{cat})_2^{2-}$	$\text{H}_2\text{O}$	25.0 (3.75)			17)
$\text{MoO}_2(\text{dpdtp})_2$ ( <b>3</b> )	Methanol (vgl. Text)		38.0 (Sch)		9)
$\text{MoO}_2(\text{dtc})_2$	Methanol	26.5 (~2.8)	34.5 (~3.8)	39.7 (4.18)	9)
$\text{MoO}_2(\text{oxin})_2$	Methanol	27.0	39.1 (Sch)	41.4	9,18)
$\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	Methanol	31.2 (3.5)	37.0 (4.34)		9)
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	verd. Lauge	25.4 (3.48)	31.4 (3.78)	34.7 (3.48)	19)
$\text{MoO}_4^{2-}$	verd. Lauge	43.2 (3.65)	48.0 (3.94)		20)

<sup>\*)</sup> Abkürzungen vgl. Tab. 2, cat = Brenzcatechin, Sch = Schulter.

da es keine  $\text{MO}'\text{s}$  gibt, die nur auf einem Liganden, z. B. O oder L, zentriert sind<sup>21)</sup>. Wenn sich die Elektronegativitäten von O und L jedoch stark unterscheiden wie z. B. im  $\text{O}_2\text{MoS}_2^{2-}$ , läßt sich der längstwellige Übergang  $\nu_1$  allerdings annähernd einem charge transfer-Übergang  $\text{S} \rightarrow \text{Mo}$  zuordnen<sup>19)</sup>.

<sup>15)</sup> H. M. Neumann und N. C. Cook, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3026 (1957).

<sup>16)</sup> A. Bartecki und D. Dembicka, Roczniki Chem. **39**, 1783 (1965).

<sup>16a)</sup> Vgl. jedoch A. Bartecki und D. Dembicka, J. inorg. nuclear Chem. **29**, 2907 (1967).

<sup>17)</sup> G. P. Haight und V. Paragamian, Analytic Chem. **32**, 642 (1960).

<sup>18)</sup> H. M. Stevens, Analytica chim. Acta [Amsterdam] **14**, 126 (1959).

<sup>19)</sup> A. Müller, E. Diemann, A. C. Ranade und P. J. Aymonino, Z. Naturforsch. **24b**, 1247 (1969).

<sup>20)</sup> Y. J. Israeli, Bull. Soc. chim. France **1964**, 2692.

<sup>21)</sup> Bei Ionen des Typs  $\text{OMoX}_2^-$  ( $\text{C}_{3v}$ ) ist dies möglich, vgl. z. B. E. Diemann und A. Müller, Spectrochim. Acta **26A**, 215 (1970).

Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, daß die im Elektronenspektrum von **3** bei geringeren Energien zu erwartenden Absorptionsbanden wahrscheinlich vorhanden sind, wohl aber durch den starken Anstieg der Absorption infolge der Bande bei 38000/cm verdeckt werden. **3** ist erwartungsgemäß diamagnetisch <sup>22a)</sup>.

Tabelle 5. Bandenlagen (cm<sup>-1</sup>) im Elektronenspektrum von **4** (in Klammern Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  (l Mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)) im Bereich 10000–30000/cm

	10 <sup>-3</sup> · $\nu_1$ <sup>b)</sup>	10 <sup>-3</sup> · $\nu_2$	10 <sup>-3</sup> · $\nu_3$	10 <sup>-3</sup> · $\nu_4$
in Chloroform	10.3 (?)	~14.3 (~16) (Sch)	17.1 (58)	~24.1 (~22) (Sch)
in Benzol	10.1 (?)	~15.1 (~20) (Sch)	17.4 (65)	~25.0 (~27) (Sch)
Reflexion gegen MgO	a)	~14.7 (Sch)	16.8	~23.9
Zuordnung nach d→d	b <sub>2</sub> →e <sub>g</sub> <sup>*</sup> xy→xz,yz	b <sub>2</sub> →b <sub>1</sub> <sup>*</sup> xy→x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup>	b <sub>2</sub> →1a <sub>1</sub> <sup>*</sup> xy→z <sup>2</sup>	?
Zuordnung nach MO-Theorie	2B <sub>2</sub> →2E(I)	2B <sub>2</sub> →2B <sub>1</sub>	2B <sub>2</sub> →2A <sub>1</sub>	?

a) Außerhalb des Meßbereichs. b) Vgl. Text. Sch = Schulter.

Tab. 5 zeigt die Bandenlagen im Elektronenspektrum von **4**, Abbild. 4 die an einer Benzollösung und in Reflexion aufgenommenen Spektren.

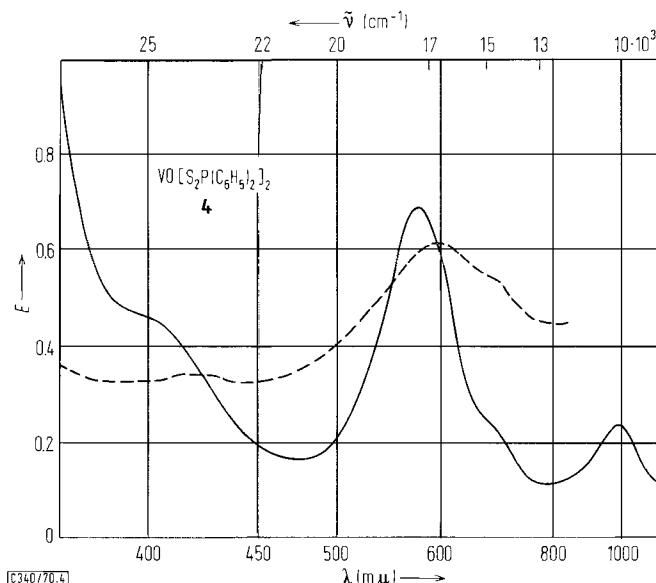


Abbildung 4. Elektronenspektrum einer 0.01 m Lösung von **4** in Benzol (—); — — —: Reflexionsspektrum gegen MgO. Die Spektren wurden mit einem Beckman-DK2-Gerät aufgenommen

<sup>22)</sup> J. Selbin, G. Maus und D. L. Johnson, J. inorg. nuclear Chem. **29**, 1735 (1967).

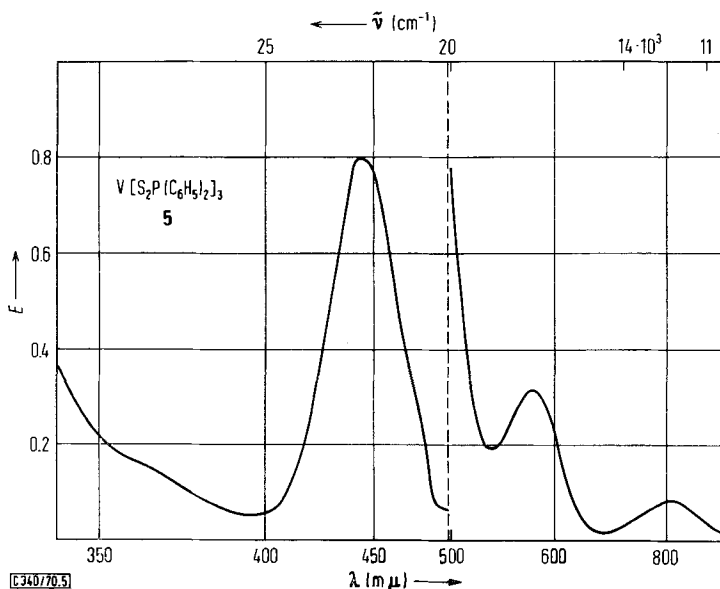
<sup>22a)</sup> Die magnetischen Messungen wurden mit einer selbstgebauten Gouyschen Waage durchgeführt.



Das Elektronenspektrum von Vanadyl-Verbindungen mit Pseudo- $C_{4v}$ -Symmetrie zeigt erwartungsgemäß drei  $d \rightarrow d$ -Übergänge (Tab. 5) unterhalb von  $20000/\text{cm}$  mit  $\epsilon$ -Werten zwischen 10 und 100 (vgl. z. B. <sup>22)</sup>). In den meisten Fällen ist jedoch  $\nu_1$  früher nicht beobachtet worden <sup>22)</sup>. Über die Zuordnung der Banden herrscht im allgemeinen noch Unklarheit. Im vorliegenden Fall wird die in Tab. 5 gegebene Zuordnung noch dadurch erschwert, daß  $\epsilon$  von  $\nu_1$  mit der Zeit zunimmt und die Zugehörigkeit dieser Bande zu **4** nicht gesichert ist. Aus diesem Grunde ist es möglich, daß die in Tab. 5 bezeichnete Bande  $\nu_2$  der eigentliche längstwellige  $d \rightarrow d$ -Übergang ist. Zur Zuordnung wurde hier das *Ballhausen-Gray*-Schema zugrunde gelegt <sup>22,23)</sup>.

Das Elektronenspektrum von **4** in koordinierenden Lösungsmitteln ist erwartungsgemäß vollständig verändert. In Dimethylformamid beobachtet man die folgenden Bandenlagen (in  $10^{-3} \cdot \nu$ , in Klammern Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  in  $l \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ): 12.9 (57) und 15.6 (Sch) entsprechend der sich bildenden Spezies  $\text{OVL}_2(\text{DMF})$ ; in Dimethylsulfoxid die folgenden Bandenlagen: 12.5 (26) und 14.3 (Sch). In Pyridin findet eine schnelle Zersetzung von **4** statt.

Die magnetischen Messungen ergaben (nach diamagnetischer Korrektur) einen Wert von  $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \text{ B. M.}$  bei  $298^\circ \text{ K}$ , der für eine Verbindung mit  $d^1$ -Konfiguration zu erwarten ist.

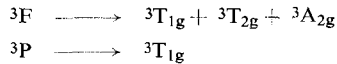


Abbild. 5. Elektronenspektrum von **5** in Benzol

Das Elektronenspektrum von **5** geht aus Abbild. 5 und Tab. 6 hervor. In verdünnter Benzollösung liegt die Verbindung monomer vor. Auch das Elektronenspektrum in

<sup>23)</sup> J. Selbin, *Coordinat. Chem. Rev.* [Amsterdam] **1**, 293 (1966); *Chem. Reviews* **65**, 153 (1965).

Lösung spricht für eine  $O_h$ -Symmetrie des Komplexes mit  $d^2$ -Konfiguration. Die beiden am tiefsten liegenden Triplet-Zustände von  $V^{3+}$  sind  ${}^3F$  und  ${}^3P$ . Im oktaedrischen Feld findet man folgende Aufspaltung:



Man erhält für die verschiedenen Zustände die folgenden Energien<sup>23a)</sup>:

$$\begin{aligned} (t_2^2) {}^3T_{1g}: & 7.5 B - 3 Dq - 1/2 (225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 DqB)^{1/2} \\ (t_2e) {}^3T_{2g}: & + 2 Dq \\ (t_2e) {}^3T_{1g}: & 7.5 B - 3 Dq + 1/2 (225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 DqB)^{1/2} \\ (e^2) {}^3A_{2g}: & + 12 Dq \end{aligned}$$

Tabelle 6. Bandenlagen (in  $\text{cm}^{-1}$ ), Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  ( $l \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) im Elektronenspektrum von **5**

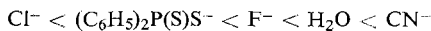
	$10^{-3} \cdot \nu_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$	Zuordnung
$\nu_1$	12.35	40	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$
$\nu_2$	17.4	180	${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$
$\nu_3$	(28.5) 22.5	3000	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ (berechnet) charge transfer

Hiermit folgt die aus Tab. 6 zu entnehmende Zuordnung (vgl. l. c.<sup>23a)</sup>). Aus den beiden  $d \rightarrow d$ -Übergängen  ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  und  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  lassen sich die Kristallfeldparameter  $10 Dq$  und der *Racah*-Parameter  $B'$  und damit der nephelauxetische Parameter  $\beta$  berechnen. (Der Übergang nach  ${}^3A_{2g}$  liegt bei viel höherer Energie und wird durch C. T.-Übergänge überdeckt. Daher mußte  $B$  graphisch aus dem Verhältnis  $\nu_1/\nu_3$  ermittelt werden<sup>23a)</sup>.) Man erhält dann aus den obigen Energieausdrücken

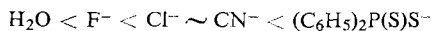
$$\begin{aligned} 10 Dq &= 13200/\text{cm} \\ B &= 395/\text{cm} \\ \beta &= 0.46 \end{aligned}$$

sowie für den Übergang  ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g} = 28500/\text{cm}$ .

Für die spektrochemische Reihe ergibt sich hier durch Vergleich mit anderen  $V^{III}X_6$ -Komplexen (vgl. z. B. bei<sup>23a)</sup>):



und für die nephelauxetische Reihe:



Der Ligand **2** zeigt hiermit einen ausgeprägt starken nephelauxetischen Effekt. Die magnetischen Messungen ergaben für ein  $O_h$ -Feld und  $d^2$ -Konfiguration den zu erwartenden Wert für **5** (bei  $298^\circ \text{K}$ )  $\mu_{\text{eff}} = 2.7 \text{ B. M.}$  nach diamagnetischer Korrektur.

<sup>23a)</sup> A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Publ. Co., Amsterdam-London-New York 1968.

#### 4. Röntgenographische Untersuchung

Zur weiteren Charakterisierung von **3**, **4** und **5** wurden Pulver der Substanzen röntgendiffraktometrisch untersucht (Diffraktometer Philips PW 1041). Die Eichung der Röntgenogramme erfolgte mit NaCl als innerem Standard. Eine Indizierung der gefundenen Reflexe gelang nicht.

$[(C_6H_5)_2PS_2]_2MoO_2$  (**3**):  $d$  (in Å) = 12.03 (s), 10.40 (s), 8.04 (st), 7.09 (st), 6.84 (m), 6.30 (m), 5.53 (s), 5.21 (st), 5.00 (s), 4.80 (m), 4.64 (m), 4.36 (s), 4.12 (m), 3.77 (s), 3.64 (s), 3.47 (s), 3.34 (s), 3.13 (s), 3.03 (m), 2.89 (s).

$[(C_6H_5)_2PS_2]_2VO$  (**4**): 10.01 (st), 8.72 (m), 8.35 (s), 7.90 (st), 7.28 (m), 6.62 (m), 5.95 (s), 5.69 (st), 5.10 (s), 4.86 (st), 4.36 (m), 4.06 (st), 3.79 (m).

$[(C_6H_5)_2PS_2]_3V$  (**5**): 16.22 (st), 12.72 (m), 11.79 (m), 9.81 (m), 8.59 (m), 8.01 (st), 7.53 (m), 7.14 (s), 6.66 (s), 5.63 (st), 5.34 (m), 5.12 (s), 5.07 (s), 4.90 (s), 4.86 (s), 4.82 (s), 4.60 (m), 4.49 (m), 4.09 (s), 4.00 (s), 3.81 (m), 3.58 (s), 3.52 (m), 3.44 (m), 2.92 (s).

Intensitäten: st = stark, m = mittel, s = schwach

Wir danken Herrn Professor Dr. O. Glemser für die Bereitstellung von Institutsmitteln und Herrn cand. chem. G. Klinkstiek für seine Mithilfe. Die Arbeit wurde durch Mittel der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Die Analysen wurden durch das Analytische Laboratorium der *Farbwerke Hoechst AG* ausgeführt.

#### Beschreibung der Versuche

a) *Reaktionen von  $MoO_4^{2-}$  (**1**) mit verschiedenen schwefelhaltigen Liganden*: Jeweils 5 mMol Natriummolybdat(VI)-dihydrat in 100 ccm 60 vol.-proz. Äthanol wurden mit einer Lösung von 10 mMol HSL und 0.2 g KOH in 60 ccm 60 vol.-proz. Äthanol gemischt und nach Kühlung auf  $-15^\circ$  langsam unter starkem Rühren mit 0.2 n HCl angesäuert. Im Falle von HSL = HS(S)C—OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> fällt ein gelber Festkörper, der sich schnell unter Verfärbung nach Rotviolett zersetzt. Die Reaktionen mit HSL = HS(S)P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, HS(S)P(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HS(S)P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und HS(S)P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> führen augenblicklich ohne sichtbare Bildung von Zwischenprodukten zu braunroten Lösungen.

b) *Diphenyldithiophosphinsäure (**2**)*: Die Darstellung erfolgte nach I. c.<sup>24)</sup> aus P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> und Benzol in Gegenwart von wasserfreiem AlCl<sub>3</sub>. Die Reinheit von **2** wurde durch die Übereinstimmung der physikalischen Eigenschaften mit Literaturangaben<sup>24)</sup> bestätigt.

c) *Dioxo-bis(diphenyldithiophosphinato)molybdän(VI) (**3**)*: Eine Lösung von 1.21 g Natriummolybdat(VI)-dihydrat in 140 ccm 60 vol.-proz. Äthanol wird mit einer Lösung von 2.49 g **2** und 0.4 g KOH in 60 ccm 60 vol.-proz. Äthanol gemischt und auf  $-10^\circ$  gekühlt. Unter starkem Rühren wird das Gemisch tropfenweise mit 35 ccm 0.2 n HCl versetzt, wobei sich **3** als gelber Festkörper abscheidet. Es wird durch eine Büchner-Nutsche filtriert, der Rückstand mehrfach mit Eiswasser gewaschen, in 80 ccm Äthanol/Äther (1:1) aufgeschlämmt, erneut abgesaugt und im Stickstoffstrom bei Raumtemp. getrocknet. Gelber feinkrist. Festkörper, Zers.-P. 120°, Ausb. 88%.

MoO<sub>2</sub>[S<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (626.5) Ber. C 46.01 H 3.22 Mo 15.31 P 9.89 S 20.47

Gef. C 45.4 H 3.3 Mo 15.3 P 9.3 S 20.3

Mol.-Gew. 616 (dampfdruckosmetr. in Benzol,  $c = 0.01$  m)

d) *Oxo-bis(diphenyldithiophosphinato)vanadin(IV) (**4**)*: 5.00 g **2** werden in 50 ccm Äthanol gelöst und mit einem Überschuß NaHCO<sub>3</sub> versetzt, das Gemisch auf dem Wasserbad bis

<sup>24)</sup> W. A. Higgins, P. W. Vogel und W. G. Craig, J. Amer. chem. Soc. 77, 1864 (1955).

fast zur Trockne eingeengt und mit 50 ccm Wasser aufgenommen. Es wird eine Lösung von 2.53 g  $VO_{2}SO_{4} \cdot 5H_{2}O$  in 50 ccm Wasser zugesetzt und ca. 2 Std. unter Rückfluß gekocht. Es scheiden sich blaue Kristalle von **4** ab, die filtriert, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über  $P_{4}O_{10}$  getrocknet werden. Ausb. 90%.

$VO[S_{2}P(C_{6}H_{5})_{2}]_{2}$  (564.9) Ber. C 50.97 H 3.56 P 10.95 V 9.00

Gef. C 50.8 H 3.25 P 10.45 V 10.8

Mol.-Gew. 596 (dampfdruckosmometr. in  $CHCl_{3}$ ,  $c = 0.013 m$ )

e) *Tris(diphenyldithiophosphinato)vanadin(III)* (**5**): 0.79 g wasserfreiem  $VCl_{3}$ , in 50 ccm Äthanol gelöst, wird unter Rühren eine Lösung von 3.75 g **2** in 50 ccm Äthanol zugesetzt. Nach ca. 1 Stde. scheidet sich gelbbraunes **5** als feinkristalliner Festkörper ab. Es wird filtriert, mit Äthanol gewaschen und i. Vak. über  $P_{4}O_{10}$  getrocknet. Ausb. 30%.

$V[S_{2}P(C_{6}H_{5})_{2}]_{3}$  (798.0) Ber. C 54.12 H 3.78 P 11.65 V 6.38

Gef. C 54.25 H 3.6 P 10.5 V 6.3

Mol.-Gew. 761 (dampfdruckosmometr. in Benzol,  $c = 0.0078 m$ )

[340/70]