

FOTOCHEMISCHE SUBSTITUTIONSREAKTIONEN AM HEXACARBONYLVANADAT(–I)

D. REHDER

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, 2 Hamburg-13, Papendamm 6
(Germany)

(Eingegangen den 2. November 1971)

SUMMARY

Photolysis of solutions of the hexacarbonylvanadates(–I) $M[V(CO)_6]$ ($M = Na, Et_4N$) in the presence of cyanides yields either the substitution product $Na_2[V(CO)_5CN]$, or, with simultaneous photochemical oxidation of vanadium, the probably binuclear complex $[Et_4N]_4[V(CO)_4(CN)_2]_2$. In liquid ammonia $Na[V(CO)_5NH_3]$ is obtained in the absence of CN^- . The compounds are characterized and investigated by IR, ^{51}V NMR and electron absorption spectroscopy, and the data compared with those of $Na[V(CO)_6]$ and $Na[V(CO)_5PPh_3]$.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Bestrahlung der Hexacarbonylvanadate(–I) $M[V(CO)_6]$ ($M = Na, Et_4N$) in Lösung bei Gegenwart von Cyaniden führt je nach Versuchsbedingungen zu dem Substitutionsprodukt $Na_2[V(CO)_5CN]$ oder, bei gleichzeitiger fotochemischer Oxydation des Vanadin, zu dem wahrscheinlich zweikernigen Komplex $[Et_4N]_4[V(CO)_4(CN)_2]_2$. In flüssigem Ammoniak erhält man, wenn kein CN^- zugegen ist, $Na[V(CO)_5NH_3]$. Die Verbindungen werden charakterisiert und IR-, ^{51}V -NMR- und lichtabsorptions-spektroskopisch untersucht und mit entsprechenden Daten von $Na[V(CO)_6]$ und $Na[V(CO)_5PPh_3]$ verglichen.

EINLEITUNG

Cyanokomplexe des Vanadin in den niedrigen Oxydationsstufen 0 und –I sind nur dann stabil, wenn der Komplex zugleich einen starken π -Akzeptor wie das CO enthält. So führt die Reduktion von $K_4[V(CN)_6]$ nur bis zur Stufe eines Komplexes $K_5[V(CN)_6]$ mit Vanadin(+I), der bereits sehr instabil ist¹.

Von Strohmeier *et al.*² wurde gezeigt, dass die fotochemische Methode zur Darstellung substituierter Metallcarbonyle ein generell anwendbares Verfahren ist. Dies gilt insbesondere für die mit dem $[V(CO)_6]^-$ isoelektronischen Hexacarbonyle der Chromgruppe. Die Übertragung dieses Verfahrens auf das Hexacarbonylvanadat

stösst jedoch auf Schwierigkeiten, die nur zum Teil in der Nichtverwendbarkeit unpolarer Lösungsmittel als Reaktionsmedium liegen. Erst in jüngster Zeit^{3,4} konnte gezeigt werden, dass sich Komplexe der Zusammensetzung $[\text{V}(\text{CO})_5\text{L}]^-$ und $[\text{V}(\text{CO})_4(\text{LL})]^-$ (L = tertiäres Phosphan, Arsan, Stiban, LL = Diphosphan) fotochemisch erhalten lassen. Diese Reihe konnte jetzt durch die Darstellung von $[\text{V}(\text{CO})_5\text{NH}_3]^-$ vervollständigt werden.

Behrens *et al.* konnten durch direkte Umsetzung von Molybdän-, Wolfram- und Mangancarbonyl mit KCN in fl. NH_3 bei 120° Komplexe der Zusammensetzung $\text{K}_3[\text{M}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$ (M = Mo, W)⁵, $\text{K}_4[\text{M}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]$ (M = Mo, W⁶, M = Mn⁷) darstellen. Eine analoge Umsetzung mit $\text{V}(\text{CO})_6$ führt unter Valenzdisproportionierung des Vanadin zu $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ und $[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-8}$. $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ setzt sich unter diesen Bedingungen mit KCN nicht direkt um.

Der Versuch, fotolytisch Cyanogruppen in den Komplex $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ einzuführen, führt—je nach Wahl des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur—zu Substitutionsprodukten mit V^{-1} , V^0 oder V^{+II} .

I. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON CYANOPENTACARBONYLVANADAT(-I) UND AMMINPENTACARBONYLVANADAT(-I)

Bestrahlt man eine Lösung von $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ und NaCN in flüssigem Ammoniak bei -50 bis -60° mit UV-Licht, so erhält man eine gelbrote Lösung, aus der sich mit Tetraphenylphosphonium-chlorid $[\text{PPh}_4]_2[\text{V}(\text{CO})_5\text{CN}]$ als schwarze, feinkristalline Substanz fällen lässt. Der pyrophore Komplex ist mit gelber Farbe leicht löslich in CH_3CN , Dimethylformamid und *N*-Methylpyrrolidon, schwer löslich in NH_3 und unlöslich in THF, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, *n*-Hexan und Benzol. Mit H_2O und CHCl_3 erfolgt Zersetzung.

Die Substitution von CO durch CN^- dürfte nach dem u.a. von Strohmeier⁹ erläuterten und später von Darensbourg¹⁰, Boylen¹¹ und Graham¹³ wahrscheinlich gemachten Mechanismus über ein instabiles $\{\text{V}(\text{CO})_5\}^-$ als Zwischenprodukt laufen.

Führt man die Bestrahlung ohne CN^- durch, so tritt NH_3 als Donorligand in den Komplex ein. Aus der roten Lösung lässt sich wenig beständiges $[\text{PPh}_4][\text{V}(\text{CO})_5\text{NH}_3]$ als tiefroter, kristalliner Niederschlag isolieren. Der Komplex ist extrem luftempfindlich, unlöslich in THF und CCl_4 und mit roter Farbe mässig löslich in CH_3CN . Eine Substitution von NH_3 im komplexen Anion $[\text{V}(\text{CO})_5\text{NH}_3]^-$ durch CN^- ist in fl. NH_3 bei Temperaturen unterhalb -34° ohne Bestrahlung überraschenderweise nicht möglich, was für die vergleichsweise schlechten Ligandeneigenschaften des Cyanidions gegenüber V^{-1} sprechen mag.

II. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON DICYANOTETRACARBONYLVANADAT(0)

Die UV-Bestrahlung von $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ und CN^- bei Raumtemperatur führt je nach Lösungsmittel zu unterschiedlichen Produkten. Wählt man Methanol als Reaktionsmedium, so ist das Reaktionsendprodukt $\text{K}_4[\text{V}(\text{CN})_6]$. Offensichtlich wirkt hier das bei der Fotolyse von CH_3OH intermediär entstehende Formylradikal¹² oxydierend. Führt man die Bestrahlung hingegen in Acetonitril durch und setzt die Ausgangssubstanzen in Form ihrer Tetraäthylammoniumsalze ein, so erhält man—wenn gleichzeitig 2,2'-Bipyridin zugegen ist—einen diamagnetischen und somit wahr-

scheinlich zweikernigen Komplex der Zusammensetzung $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{V}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]_2$ mit Vanadin(0). Die gelbe Verbindung verkohlt oder verglimmt an der Luft. Sie ist mit gelber Farbe löslich in CH_3CN , unlöslich in CCl_4 , Dioxan und NH_3 . Die Einheitlichkeit der Verbindung wurde u.a. ^{51}V -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. IR-spektroskopische Befunde schliessen eine Formulierung mit >C=N Brücken oder mit "edge-on" gebundenem CN nicht aus. Durch ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass ein Hydridokomplex bei der Bestrahlung nicht gebildet wird.

Möglicherweise geht der CO-Substitution als Primärschritt die fotochemische Loslösung eines Elektrons voraus, gemäss:



Ein Indiz für das intermediäre Auftreten eines angeregten $\{\text{V}(\text{CO})_6\}^*$ scheint die Bildung einer durch Valenzdisproportionierung entstehenden Verbindung $[\text{V}(\text{Bipy})_3][\text{V}(\text{CO})_6]_2$ zu sein, wenn man die Bestrahlung in Gegenwart von Bipyridin als Donor bei Abwesenheit von CN^- vornimmt.

IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

In Tabelle 1A sind die IR-Banden, in Tabelle 1B Kraftkonstanten und Bin-

TABELLE 1A

IR-ABSORPTIONSBANDEN^a

Substanz	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{VC}), \delta(\text{VCO}), \delta(\text{VCN}), \nu(\text{VN})$
$[\text{V}(\text{CO})_6]^- (O_h)$ In Acetonitril	1858 T_{1u}		649 [$\delta(\text{VCO})$] 460 [$\nu(\text{VC})$]
$[\text{V}(\text{CO})_5\text{NH}_3]^- (C_{4v})^b$ In Nujol	1979 w A_1^2 1785 vs E		665, 640, 616, 465, 450 (sh), 438 (sh)
$[\text{V}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^- (C_{4v})$ In Acetonitril	1750 s A_1^1 1967 m A_1^2 1855 m A_1^1		702, 660, 646, 548, 521
$[\text{V}(\text{CO})_5\text{CN}]^{2-} (C_{4v})$ In Acetonitril	1818 vs E 1852 s A_1^2 1793 vs E 1744 m A_1^1		
In Nujol		2042 2038	660, 650 (sh), 640, 630
$[\text{V}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]_2^{4-} (D_{2h})$ In Acetonitril	1794 B_{1u} 1748 B_{2u}	2062 1950	
In Nujol		2060 1960	661, 643, 540, 474, 441, 359, 348, 321

^a w, weak; m, medium; s, strong; vs, very strong; (sh), shoulder. ^b NH_3 -Banden: 3060 (ν), 1570 (δ_d), 1160 und 1195 (δ_s), 848 (ρ).

dungsordnungen der komplexen Anionen $[\text{V}(\text{CO})_5\text{NH}_3]^-$, $[\text{V}(\text{CO})_5(\text{CN})]^{2-}$ und $[\text{V}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]_2^{4-}$ angegeben.

Die Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrometer Typ 225 aufgenommen. Die Substanzen wurden gelöst in CH_3CN in CsJ-Küvetten oder suspendiert in Nujol zwischen CsJ-Platten vermessen. Kraftkonstanten wurden berechnet nach der Methode von Cotton und Kraihanzel¹⁴ oder, im Falle des $[\text{V}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]_2^{4-}$, nach der Valence-Force-Field-Näherung. Die Berechnung der Bindungsordnungen hieraus erfolgte wie z.B. in Ref. 15 beschrieben.

Komplexe des Typs $[\text{V}(\text{CO})_5\text{L}]^-$ ($\text{L} = \text{NH}_3, \text{PPh}_3, \text{CN}^-$)

Diese Komplexe zeigen die für C_{4v} -Symmetrie zu erwartenden drei IR-aktiven Valenzschwingungsbanden. Die Zuordnung zu den Schwingungsrassen wurde nach Orgel¹⁶ vorgenommen. Die gewöhnlich nur ramanaktive B_1 -Schwingung, die mitunter auch im IR-Spektrum zu finden ist^{17,18}, wurde bei keiner der drei Verbindungen beobachtet. Die $\nu(\text{CN})$ des Komplexes $[\text{PPh}_3]_2[\text{V}(\text{CO})_5\text{CN}]$ (in CH_3CN verdeckt) ist in Nujol aufgespalten, was auf Symmetrierniedrigung durch Kristalleffekte zurückzuführen sein dürfte. Die Schwingungsfrequenzen des Ammoniakliganden wurden gemäss Ref. 19 und 20 zugeordnet. Eine Zuordnung der Banden im Bereich der Vanadin-Kohlenstoff-Valenz- und der Deformations-Schwingungen ist im einzelnen nicht mit Sicherheit möglich.

Die in Tabelle 1B aufgeführten Kraftkonstanten k_i sind die Wechselwirkungskonstanten nach Cotton-Kraihanzel¹⁴. k_i ist ungefähr gleich k_c (Konstante für *cis*-Wechselwirkung) und ungefähr $k_i/2$ (Konstante für *trans*-Wechselwirkung). Die k -Werte für $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ sind²⁴ entnommen. k_2 ist den CO-Gruppen zugeordnet, die zum Substituenten L *cis*-ständig sind, k_1 der zu L *trans*-ständigen CO-Gruppe. k_2 sollte grösser sein, als k_1 , was für $\text{L} = \text{NH}_3$ und CN^- auch zutrifft. Für $\text{L} = \text{PPh}_3$ sind k_1 und k_2 etwa gleich gross. Dies mag dafür sprechen, dass der Triphenylphosphin-Ligand in diesem Komplex über dem CO vergleichbare π -Rückbindungseigenschaften verfügt. Der Vergleich der k -Werte von $[\text{V}(\text{CO})_5\text{NH}_3]^-$ und $[\text{V}(\text{CO})_5\text{CN}]^{2-}$ zeigt, dass mit einer Substitution von NH_3 durch CN^- —wie experimentell bestätigt—kaum gerechnet werden kann.

TABELLE 1B

KRAFTKONSTANTEN UND BINDUNGSORDNUNGEN

Anion	k_1	k_2	k_c	k_i	k_t	N
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$		14.55	0.33		0.60	2.22
$[\text{V}(\text{CO})_5\text{NH}_3]^-$	12.59		13.67	0.40		1.99
$[\text{V}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^-$	14.20		14.02	0.33		2.21
$[\text{V}(\text{CO})_5\text{CN}]^{2-}$	12.24		13.27	0.14		1.94
$[\text{V}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]_2^{4-}$		13.0				2.04

k_1 = Kraftkonstante für *cis*-, k_2 für *trans*-ständige CO, k_i = Wechselwirkungskonstante, k_c für *cis*-, k_t für *trans*-Wechselwirkung. N = Bindungsordnung

$[\text{V}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]_2^{4-}$

Der Komplex ist trotz Vorliegens von Vanadin(0) diamagnetisch und muss

daher zumindest dimer formuliert werden. Die geringe Zahl von nur je zwei $\nu(\text{CO})$ und $\nu(\text{CN})$ beschränkt die Anzahl möglicher Strukturen auf nicht zu niedersymmetrische. Das für CN-Schwingungen ungewöhnlich weite Auseinanderliegen der beiden $\nu(\text{CN})$ zwingt fernerhin zu einer Formulierung, die eine genügend grosse chemische Verschiedenheit der CN-Gruppen berücksichtigt. Der in Fig. 1 gemachte Strukturvorschlag steht zu den spektroskopischen Befunden nicht im Widerspruch. Die Annahme von CN-Brücken würde die niedrige $\nu(\text{CN})$ von 1950 cm^{-1} ausreichend erklären. Denkbar wäre auch eine Bindung mit verbrückenden CN^- "edge-on". Die CN-Bindungsordnung würde in diesem Falle durch Übertragung von Elektronendichte aus besetzten π -Funktionen des Liganden in geeignete, unbesetzte Orbitale des Vanadin von σ -Charakter bewirkt. Die CO-Gruppen induzieren die irreduzible Darstellung $\Gamma_{\text{CO}} = 2A_{1g} + A_{2g} + A_{3g} + 2B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$. IR-aktiv sind $2B_{1u}$, B_{2u} und B_{3u} . Die vier damit möglichen Banden zerfallen jedoch in zwei äquivalente Sätze von je zwei Banden, sodass nur 2 $\nu(\text{CO})$ beobachtet werden. Die CN-Gruppen induzieren die irreduzible Darstellung $\Gamma_{\text{CN}} = 2A_{1g} + B_{1u} + B_{2u}$, von denen B_{1u} und B_{2u} IR-aktiv sind. Legt man das Koordinatensystem so, dass die Brücken-CN in der y -Achse liegen, so sind diese der B_{2u} -, die endständigen CN der B_{1u} -Rasse zuzuordnen.

NMR-SPEKTREN

^{51}V -NMR-Spektren wurden am NMR-wideline spectrometer, Modell V 4270 B der Varian associates bei 10 kG und 11.2 MHz als Fig. 1 aufgenommen. Als externer Standard diente VOCl_3 . In Tabelle 2, Spalte 4 sind die gemäss $\tau_1 = (H_{\text{Probe}} - H_{\text{Standard}})/10\text{ kG}$ berechneten chemischen Verschiebungen relativ zu VOCl_3 in % angegeben. Spalte 5 enthält die relativ zum Signal des $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ berechneten τ_2 -Werte.

TABELLE 2

 ^{51}V -NMR-SPEKTREN^a

Anion	Losung	Temp. (°C)	τ_1 (%)	τ_2 (%)	τ_3 (%)
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	CH_3CN	23	-0.566		-1.950
	NH_3	-70	-0.559		
$[\text{V}(\text{CO})_5\text{NH}_3]^-$	NH_3	-70	0.167	0.733	-1.217
$[\text{V}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^-$	CH_3CN	23	0.185	0.751	-1.199
$[\text{V}(\text{CO})_5\text{CN}]^{2-}$	NH_3	-70	0.172	0.738	-1.212
$[\text{V}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]_2^{4-}$	CH_3CN	23	0.076	0.642	-1.308

^a τ_1 chemische Verschiebung gegen VOCl_3 ; τ_2 gegen $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ in CH_3CN ; τ_3 gegen τ_{obs} von $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6] - 1.950\%$.

 $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$

Die absolute Verschiebung errechnet sich nach Griffith und Orgel²¹ bei Komplexen mit O_h -Symmetrie gemäss:

$$\tau = -(9.3 \times 10^3) \cdot \frac{1}{\Delta E} \cdot \langle r^{-3} \rangle \text{ (in \%)} \quad (2)$$

wo $\langle r^{-3} \rangle$ der mittlere Wert für r^{-3} (r =Abstand) der Valenzelektronen im Komplex

ist und ΔE (in cm^{-1}) der im langwelligen Bereich des Lichtabsorptionsspektrums beobachtbare, tiefstliegenden $d-d$ -Übergang (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$). Ein angenäherter $\langle r^{-3} \rangle$ -Wert für V^{-1} mit d^6 -Konfiguration dürfte der von Griffith²¹ für das isoelektronische Co^{3+} und von Calderazzo *et al.*²² für das isoelektronische Mn^+ vorgeschlagene Wert von 5.3 a.u. sein. Beach *et al.*²³ und Abel *et al.*²⁴ geben für die Aufspaltungenergie des $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ Werte von 25100 bzw. 25500 cm^{-1} an. Legt man für ΔE einen Wert von 25300 cm^{-1} zugrunde, so errechnet sich mit (2) für $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ ein $\tau_{\text{abs.}}$ von -1.95% . Spalte 6 in Tabelle 2 enthält die τ_3 -Werte relativ zu diesem Absolutwert.

$[\text{V}(\text{CO})_5\text{L}]^-$

Eine Berechnung der $\tau_{\text{abs.}}$ der Komplexe mit C_{4v} -Symmetrie müsste berücksichtigen, dass all diejenigen angeregten Zustände durch Vermittlung des äusseren Magnetfeldes mit dem Grundzustand mischen können, die ebenso transformieren wie der Bahndrehimpulsoperator. Für die Komplexe $[\text{V}(\text{CO})_5\text{L}]^-$ [Grundzustand $(b_2)^2(e)^4 = A_1$, angeregte Zustände $A_2 + B_2 + 2E$, L transformiert wie $A_2 + E$] ergibt sich dann als Berechnungsgrundlage für die $\tau_{\text{abs.}}$ (vergl. Ref. 25 und 26):

$$\tau = -\frac{4}{3}(2.91 \times 10^2) \cdot \langle r^{-3} \rangle \cdot \left(\frac{8}{\Delta E_1} + \frac{4}{\Delta E_3} + \frac{12}{\Delta E_4} \right) \quad (3)$$

wo ΔE_1 , ΔE_3 und ΔE_4 die drei niedrigsten $d-d$ -Übergänge sind. Gl. (3) gilt nur unter der Voraussetzung, dass die Molekülorbitale reine d -Orbitale sind, was sicherlich nicht der Fall ist. Darüberhinaus ist die Zuordnung der Banden des Lichtabsorptionsspektrums nicht sicher und die Übergänge innerhalb des $3d$ -Systems sind wahrscheinlich durch die stärkeren inneren CT-Banden überdeckt (s.u.). Es scheint daher wenig sinnvoll, die τ -Werte gegen die spektroskopischen Daten zu korrelieren, wie dies für Co^{3+} -Komplexe vorgeschlagen wurde^{21,22}.

Ein qualitativer Vergleich der τ_3 -Werte der $[\text{V}(\text{CO})_5\text{L}]^-$ -Anionen zeigt, dass gemäss Gl. (3) die Aufspaltungswerte ΔE in der Reihe $\text{NH}_3 < \text{CN}^- < \text{PPh}_3$ steigen müssen gemäss einer Zunahme von τ in der umgekehrten Reihenfolge. In der Reihenfolge $\text{NH}_3 < \text{CN}^- < \text{PPh}_3$ sollte dann auch die Bindungsstärke des Liganden zunehmen.

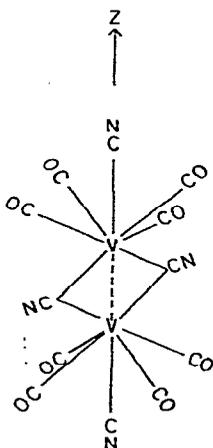
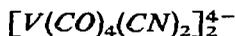


Fig. 1. Strukturvorschlag für $[\text{V}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]^{4-}$



Das ^{51}V -NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt nur ein scharfes Signal (Linienbreite 0.7 Gauss). Die beiden Vanadin-Atome des zweikernigen Komplexes liegen damit in der selben Oxydationszahl vor und haben gleiche chemische Umgebung (vergl. Fig. 1).

Das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{V}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]_2$ in Trideuteroacetonitril zeigt die für die $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ -Gruppe charakteristischen Signale.

LICHTABSORPTIONSSPEKTREN IM UV- UND SICHTBAREN SPEKTRALBEREICH

Die Spektren wurden aufgenommen auf einem UV-Spektralphotometer Cary 14 R in Acetonitril bei Raumtemperatur oder in flüssigem Ammoniak bei ca. -70° . Die Bandenlagen und molaren Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 3 gegeben.

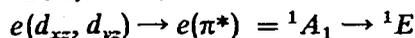
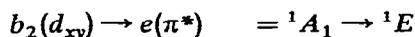
TABELLE 3

ABSORPTIONSBANDEN UND MOLARE EXTINKTIONSKOEFFIZIENTEN IM SICHTBAREN UND NAHEN UV

Anion	Lösung	$\nu(\text{cm}^{-1})$	ϵ
$[\text{V}(\text{CO})_6]^{-a}$		25 500 $A_{1g} \rightarrow T_{1g} (d \rightarrow d)$	560
		30 300 $A_{1g} \rightarrow T_{2g} (d \rightarrow d)$	500
		28 600 $A_{1g} \rightarrow T_{1u} (\text{CT})$	1700
		37 750 $A_{1g} \rightarrow T_{1u} (\text{CT})$	13000
$[\text{V}(\text{CO})_5\text{NH}_3]^{-}$	NH_3	19 500 $A_1 \rightarrow E$	4500
		25 600 $A_1 \rightarrow E$	3700
		29 300	5700
$[\text{V}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^{-}$	CH_3CN	25 800 $A_1 \rightarrow E$	540
		28 400 $A_1 \rightarrow E$	1100
		36 500	28000
$[\text{V}(\text{CO})_5\text{CN}]^{2-}$	NH_3	17 200 $A_1 \rightarrow E$	1400
		19 700 $A_1 \rightarrow E$	3400
		28 600	
$[\text{V}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]_2^{4-}$	CH_3CN	22 600	3000
		37 100	31000

^a Siehe Ref. 24.

Ein MO-Diagramm für Komplexe mit C_{4v} -Symmetrie des Typs $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Halogen}$, $\text{M} = \text{Mangan}$) geben Gray *et al.* an²⁷. Da in Systemen mit C_{4v} -Symmetrie und einem A_1 -Grundzustand nur Übergänge zu A_1 - und E -Zuständen erlaubt sind, kommen innerhalb des hier interessierenden langwelligeren Bereiches nur die folgenden Übergänge in Betracht:



Entsprechend sind die beiden jeweils langwelligsten Banden der Komplexe $[\text{V}(\text{CO})_5\text{L}]^{-}$ diesen Übergängen zugeordnet. $[\text{V}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^{-}$ nimmt auch hier eine Sonderstellung ein, indem die langwelligste Bande erheblich höher liegt und deutlich geringere Inten-

sität zeigt als bei $[\text{V}(\text{CO})_5\text{NH}_3]^-$ und $[\text{V}(\text{CO})_5\text{CN}]^{2-}$. Vielmehr zeigt der Komplex ähnliche Absorptionseigenschaften wie $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$.

EXPERIMENTELLES

Alle Reaktionen wurden in geschlossenen Apparaturen unter N_2 oder NH_3 als Schutzgasen in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Arbeitsmethodik in flüssigem NH_3 haben Nast *et al.* beschrieben²⁸. Ausgangsprodukte wurden sorgfältig getrocknet unter N_2 aufbewahrt eingesetzt. Zur Analyse wurden die Verbindungen unter N_2 eingewogen, mit wässrigem NH_3 /Perhydrol aufgeschlossen und Vanadin komplexometrisch oder manganometrisch, Phosphor nach Pregl-Roth bestimmt.

$\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ wurde nach Literaturangaben hergestellt²⁹. Hieraus erhält man $[\text{Et}_4\text{N}][\text{V}(\text{CO})_6]$ als luftbeständigen, gelben Niederschlag, wenn man eine ca. 0.1 molare, ammoniakalische Lösung von $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ direkt unter Rühren bei -40° mit feinpulverisiertem $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ versetzt, nach einer Stunde filtriert, mehrmals mit NH_3 wäscht und im Hochvakuum trocknet.



$[\text{Et}_4\text{N}]\text{CN}$ bildet sich gemäss Gl. (4) in Methanol: 1.6 g $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ (10 mMol) wurden mit 0.8 g getrocknetem KCN (12 mMol) 3 Std. bei Raumtemperatur in 50 ml absolutem Methanol gerührt. Die Lösung wurde abfiltriert, eingedampft, der Rückstand 3 Std. bei 100° im Hochvakuum getrocknet und mit 80 ml Acetonitril extrahiert. Die Lösung ist beständig; in Substanz lässt sich das Cyanid nicht analysenrein erhalten. Die $\nu(\text{CN})$ liegt bei 2050 cm^{-1} und damit nahe der $\nu(\text{CN})$ von $[\text{Me}_4\text{N}]\text{CN}$ (2053 cm^{-1}), das analog darstellbar ist, beim Abkühlen der CH_3CN -Lösung jedoch in analysenreinen, farblosen Blättchen ausfällt.

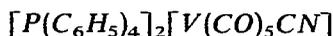
$\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]$ wurde in Abwandlung des bei Ref. 3 beschriebenen Verfahrens dargestellt durch 30-stündige UV-Bestrahlung einer $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ und PPh_3 im Molverhältnis 1/1.2 enthaltenden Lösung in THF bei $+5^\circ$, Eindampfen der Lösung, Auswaschen des Rückstandes mit Cyclohexan und Umfällen aus THF/Cyclohexan.

Als UV-Quelle diente eine Quecksilber-Hochdrucklampe der Fa. Hanau im Quarz-Tauchrohr, deren Intensität über einen Schiebewiderstand regelbar war (Leistung: 350 Watt bei 220 V).

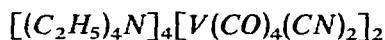


$\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$ (700 mg; 2.9 mMol) wurde in 90 ml NH_3 gelöst, filtriert und 1 Tag lang bei -60° mit einer Leistung von 280 Watt bestrahlt. Die Bestrahlungsapparatur wurde über einen bis -100° herunterregelbaren Kryostaten von aussen gekühlt. Die intensiv rote Lösung wurde von geringen Mengen unlöslicher Reaktionsprodukte abfiltriert und unter Rühren mit 1.1 g $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ versetzt. Der dabei ausfallende braunrote Niederschlag aus $[\text{PPh}_4][\text{V}(\text{CO})_6]$ und $[\text{PPh}_4][\text{V}(\text{CO})_5\text{NH}_3]$ wurde zweimal mit je 35 ml NH_3 bei -35° gewaschen und sodann in einer für Ammoniakextraktionen geeigneten Soxhlet-Apparatur³⁰ bei -55° 3 Tage lang mit NH_3 extrahiert. Aus den roten Extrakten begann nach einigen Stunden die Ausscheidung dunkelroter Kriställchen von $[\text{PPh}_4][\text{V}(\text{CO})_5\text{NH}_3]$. Die Extrakte wurden schliesslich auf 40 ml einge-

engt, filtriert und der Niederschlag 1 Std. bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute (bei eintägiger Bestrahlung) 880 mg; 54%. (Gef.: C, 63.4; H, 4.3; N, 2.4; P, 5.5; V, 9.1. $C_{29}H_{23}NO_5PV$ ber.: C, 63.63; H, 4.24; N, 2.56; P, 5.66; V, 9.31%.)



NaCN (630 mg; 13 mMol) und 407 mg $Na[V(CO)_6]$ (1.7 mMol) gelöst in 90 ml NH_3 wurden bei einer Leistung von 300 Watt bei -60° 16 Std. lang bestrahlt. Die Kühlung erfolgte wiederum von aussen mit einem Kryostaten. Die anfangs rote, später orangefarbene Lösung wurde von dunklen Zersetzungsprodukten abfiltriert, eingedampft und 1 Std. am Hochvakuum getrocknet. Sodann wurde der gelbe, $Na[V(CO)_6]$, $Na_2[V(CO)_5CN]$ und NaCN enthaltende Niederschlag fein zerrieben und durch viermalige Extraktion mit je 35 ml THF von $Na[V(CO)_6]$ befreit. Nach zweistündigem Trocknen bei 40° im Hochvakuum wurde der Rückstand mit 30 ml NH_3 wieder aufgenommen, filtriert und bei -35° mit einer Lösung von 1.5 g $[PPh_4]Cl$ (4.3 mMol) in 60 ml NH_3 versetzt. Hierbei fiel augenblicklich ein olivfarbener, flockiger Niederschlag aus, der sich beim Stehen über Nacht bei -35° in tiefschwarzes, feinkristallines $[PPh_4]_2[V(CO)_5CN]$ umwandelte. Die überstehende, hellrote Lösung wurde abfiltriert und der Niederschlag 10 Std. bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 530 mg; 35%. (Gef.: C, 72.7; H, 4.5; P, 6.7; V, 5.7. $C_{54}H_{40}NO_5P_2V$ ber.: C, 73.12; H, 4.83; N, 1.56; P, 6.73; V, 5.54%.)



$[Et_4N][V(CO)_6]$ (400 mg; 1.15 mMol) und 1.0 g 2,2-Bipyridin (6.4 mMol) wurden in 300 ml Acetonitril gelöst und mit 30 ml einer Lösung von ca. 1.2 g $[Et_4N]CN$ (7.6 mMol) in Acetonitril versetzt. Die gelbe Lösung wurde bei 20° 2.5 Tage mit einer Leistung von 320 Watt unter ständigem Hindurchleiten eines schwachen N_2 -Stromes bestrahlt. Die dabei anfallende, dunkelrotbraune Lösung wurde zur Trockne eingedampft, das schmierige, braune Produkt mit 5 ml Äther versetzt, sodann bis zur Lösung mit Acetonitril (ca. 100 ml) und nochmals mit 100 ml Äther. Nach 30 Min Rühren wurde die hellrotbraune Lösung von ausgeschiedenen, braunschwarzen Produkten abfiltriert, am Rotationsverdampfer bis auf wenige ml wieder eingengt und nach Versetzen mit 200 ml Benzol 1 Std. gerührt. Der dabei neben der tieforange gefärbten, benzolischen Lösung anfallende braune Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit je 20 ml Benzol und einmal mit 5 ml Äther gewaschen und sodann 1 Stunde bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Das so erhaltene gelbbraune Produkt wurde mit 50 ml NH_3 versetzt und die Lösung zum Sieden gebracht. Die neben dem gelben Rückstand von $[Et_4N]_4[V(CO)_4(CN)_2]_2$ entstandene braune Lösung wurde nach 10 Min Rühren abfiltriert, der Rückstand viermal mit je 20 ml NH_3 gewaschen und 2 Std. bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 410 g; 75%. (Gef.: C, 55.6; H, 8.9; N, 11.4; V, 10.8. $C_{44}H_{80}N_8O_8V_2$ ber.: C, 55.57; H, 8.48; N, 11.78%.)

DANK

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Nast vom hiesigen Institut, der diese Arbeit ermöglicht und mit wertvollen Hinweisen und klärender Diskussion an der Gestaltung mitgewirkt hat.

LITERATUR

- 1 R. Nast und D. Rehder, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 1709.
 - 2 W. Strohmeier und F. J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.
 - 3 A. Davison und J. E. Ellis, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 239.
 - 4 P. S. Braterman und A. Fullarton, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) C27.
 - 5 H. Behrens und J. Vogl, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2220.
 - 6 H. Behrens, E. Lindner und J. Rosenfelder, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2745.
 - 7 H. Behrens, E. Ruyter und E. Lindner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 349 (1967) 251.
 - 8 H. Behrens und K. Lutz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 354 (1967) 184.
 - 9 W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873.
 - 10 D. J. Darensbourg, M. Y. Darensbourg und R. J. Dennenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2807.
 - 11 M. J. Boylan, P. S. Braterman und A. Fullarton, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) C29.
 - 12 E. W. R. Steacie, *Atomic and Free Radical Reactions*, Vol. 1, New York, 2nd ed., 1964.
 - 13 M. A. Graham, M. Poliakoff und J. J. Turner, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2939.
 - 14 F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432; C. S. Kraihanzel und F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 533.
 - 15 H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Berlin-Heidelberg-New York, 1966, S.36.
 - 16 L. E. Orgel, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 25.
 - 17 S. F. A. Kettle und J. Paul, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 421.
 - 18 J. R. Müller, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 421.
 - 19 J. Nakagawa und S. Mizushima, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 28 (1955) 1367.
 - 20 S. Mizushima, J. Nakagawa und J. V. Quagliano, *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 1367.
 - 21 J. S. Griffith und L. E. Orgel, *Trans. Faraday Soc.*, 53 (1957) 601.
 - 22 R. Freeman, G. R. Murray und R. E. Richards, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 242 (1957) 455.
 - 23 N. A. Beach und H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5713.
 - 24 E. W. Abel, R. A. N. McLean, S. P. Tyfield, P. S. Braterman, A. P. Walker und P. J. Hendra, *J. Mol. Spectrosc.*, 30 (1969) 29.
 - 25 F. Calderazzo, E. A. C. Lucken und D. F. Williams, *J. Chem. Soc.*, (1967) 154.
 - 26 S. Onaka, T. Miyamoto und Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44 (1971) 1851.
 - 27 H. B. Gray und E. Billig, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 1281.
 - 28 R. Nast und H. Roos, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 272 (1953) 242.
 - 29 W. Hieber, J. Peterhans und W. Winter, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2572.
 - 30 D. Görlitz, Dissertation, Universität Hamburg, 1969.
- J. Organometal. Chem.*, 37 (1972)