

Die Reaktion von Metallbromiden mit Trimethylphosphat

(Kurze Mitteilung)

Von

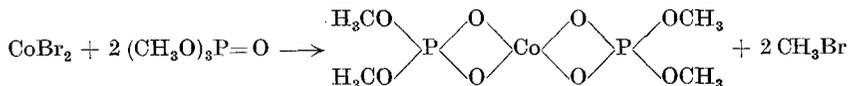
V. Gutmann und K. Fenkart

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien und dem Department of Chemistry der Michigan State University East Lansing/Michigan (U.S.A.)

(Eingegangen am 7. Mai 1968)

Vor kurzem wurde gefunden, daß Kobalt(II) und Nickel(II) sich in Trimethylphosphat (*TMP*) gegenüber Bromidionen anders verhalten als in den meisten anderen Lösungsmitteln^{1,2}. Die Ergebnisse wurden dahingehend interpretiert, daß Br⁻-koordinierte Formen wohl gebildet werden, aber nicht stabil sind. Bei Zugabe von Bromidionen zu den Lösungen der Metallperchlorate werden Absorptionsspektren beobachtet, welche verschieden sind von denen in anderen Lösungsmitteln, z. B. Acetonitril oder Propandiolcarbonat, und welche sich beim Stehen verändern. Ähnliche Verhältnisse wurden bei Mangan(II) und Vanadin(III) in *TMP* angetroffen^{2,3}. Es war daher von Interesse, die Natur der in *TMP* gebildeten Endprodukte kennenzulernen, wozu präparative Untersuchungen erforderlich waren.

Nach Einengen einer Lösung von CoBr₂ in *TMP* wird beim Abkühlen ein tiefblaues Produkt erhalten, welches kein Brom enthält. Sein Absorptionsspektrum weist auf tetraedrischen oder planaren Aufbau hin. Im IR-Spektrum sind CH₃-Gruppen erkennbar, nicht aber die bei etwa 1280 cm⁻¹ zu erwartenden P=O-Banden. Das magnetische Moment beträgt 4,59 B.M. Auf Grund dieser sowie analytischer Befunde wird folgende Reaktion angenommen:



¹ V. Gutmann und K. Fenkart, Mh. Chem. **98**, 1 (1967).

² V. Gutmann, „Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions“ Springer-Verlag, Wien—New York 1968.

³ V. Gutmann und K. Fenkart, Mh. Chem. **98**, 286 (1967).

Aus NiBr_2 -Lösungen wird ein gelbes, leicht hygroskopisches Produkt erhalten, welches kein Brom enthält und auf Grund des sichtbaren Spektrums sowie des magnetischen Momentes von 3,21 B.M. oktaedrisch gebaut ist. Im IR-Spektrum ist die im *TMP* auftretende $\text{P}=\text{O}$ Bande nicht mehr vorhanden.

Bei Mangan(II)bromid wird ein weißes, ebenfalls bromfreies Produkt erhalten, welches ähnlich wie die Kobalt-Verbindung aufgebaut sein dürfte.

Die Bildung derartiger Komplexe könnte auch für die in anderen Systemen in *TMP* beobachteten Erscheinungen^{2, 4-7} verantwortlich sein.

⁴ V. Gutmann, O. Leitmann, A. Scherhauser und H. Czuba, Mh. Chem. **98**, 188 (1967).

⁵ V. Gutmann und W. Lux, Mh. Chem. **98**, 276 (1967).

⁶ V. Gutmann und H. Laussegger, Mh. Chem. **98**, 439 (1967).

⁷ V. Gutmann, A. Scherhauser und H. Czuba, Mh. Chem. **98**, 619 (1967).