Reaktion des Orthovanadinsäure-tri-*tert*-butylesters mit Monocarbonsäuren

Reaction of Tris-*tert*-butylorthovanadate with Monocarboxylic Acids

Fritz Preuss und Joachim Woitschach

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern

Z. Naturforsch. **34b**, 163–171 (1979); eingegangen am 11. Mai/17. Juli/2. Oktober 1978

Vanadium(V)-monocarboxylates, Preparation, ^1H NMR, IR

Tris-*tert*-butylorthovanadate $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ undergoes reaction with monocarboxylic acids to yield monomeric $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{RCOO})_2$; no $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{RCOO})$ or $\text{VO}(\text{RCOO})_3$ could be isolated from the reaction mixture. Polymeric dioxovanadium(V)-monocarboxylates $(\text{VO}_2\text{RCOO})_n$ are formed by thermolysis or partial hydrolysis of $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{RCOO})_2$; the reaction mechanism is studied and discussed. Syntheses of $\text{Ba}[\text{VO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$, $\text{Ba}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]$ and $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4[\text{V}_4\text{O}_{10}\text{Br}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ are described. All compounds obtained are characterized by IR and ^1H NMR spectroscopy as well as by chemical reactions. The carboxyl groups are mostly acting as bidentate ligands.

Vor einiger Zeit berichteten [1] wir über die Darstellung der Dioxovanadin(V)-monocarboxylate $(\text{VO}_2\text{RCOO})_n$; die oligomeren oder polymeren Verbindungen entstehen bei der Umsetzung des Orthovanadinsäure-tri-*tert*-butylesters $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (**1**) mit Monocarbonsäuren in unpolaren Lösungsmitteln. $(\text{VO}_2\text{CH}_3\text{COO})_n$ konnte ferner durch Erhitzen von VOCl_3 mit überschüssiger Essigsäure dargestellt werden, während die analoge Reaktion mit anderen Monocarbonsäuren zu Vanadin(IV)-Verbindungen $\text{VO}(\text{RCOO})_2$ führte [2]. $\text{VO}_2\text{CF}_3\text{COO}$ läßt sich aus Vanadin(V)-oxid und Trifluoressigsäureanhydrid gewinnen [3]. Zur Aufklärung des unbekannten Bildungsmechanismus der Dioxovanadin(V)-monocarboxylate wurde die Reaktion von **1** mit Monocarbonsäuren eingehend untersucht.

Bis(carboxylato)-*tert*-butoxo-oxovanadin(V)

Darstellung und Eigenschaften

Der farblose Ester **1** löst sich in wasserfreien Monocarbonsäuren mit gelber Farbe. Als flüchtige Carboxylatverbindung der niederen Monocarbonsäuren entsteht $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{RCOO})_2$. Der Fraktionierungsrückstand besteht aus gelben bzw. rotbraunen, in *n*-Hexan unlöslichen Polykondensationsprodukten, deren Anteil mit steigender Fraktionierungstemperatur zunimmt; die Zusammensetzung entspricht näherungsweise den Monocarboxylaten $(\text{VO}_2\text{RCOO})_n$. Die Di-carboxylate der höheren Monocarbonsäuren (z. B. Önanthsäure) las-

sen sich auch i. Hochvak. kaum mehr ohne vollständige Zersetzung (Polykondensation und Reduktion des Vanadins(V)) destillieren oder sublimieren; entsprechende Verbindungen der Stearinsäure und Benzoesäure konnten aus dem Fraktionierungsrückstand isoliert werden.

Die Reaktion führt auch in Gegenwart von überschüssiger Carbonsäure nur zu den disubstituierten Verbindungen; die Zwischenstufe $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{RCOO})$ ist auch bei Anwendung von überschüssigem Ester nicht faßbar.

Die dargestellten Di-carboxylate sind hydrolyseempfindliche, gelbe bis orangegelbe Flüssigkeiten bzw. kristalline Feststoffe; sie lösen sich mit gelber Farbe ohne Zersetzung in schwach polaren oder inerten organischen Solventien und liegen nach Molmassebestimmungen in Benzol monomer vor. Nach den IR-Spektren sind die Carboxylatgruppen ein- und zweizählig an das Vanadin gebunden (Tab. I). Die Bande ($1615\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) ist gegenüber $\nu_{\text{as}}(\text{CO})_2$ des freien Carboxylatanions um 35 bis 45 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben und könnte in Beziehung stehen zu einem zweizählig koordinierten Carboxylatrest, dessen O-Atome mit ungleicher Bindungsstärke an das Vanadin gebunden sind. In den Lösungsspektren fehlt die Carbonylbande oberhalb 1700 cm^{-1} , so daß für die Moleküle in Lösung folgende Konstitution mit einer oktaedrischen Koordination am Vanadinatom angenommen wird:

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Fritz Preuss, Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, D-6750 Kaiserslautern.

0340-5087/79/0200-0163/\$ 01.00/0

Tab. I. Charakteristische IR-Banden [cm^{-1}] der Vanadin(V)-carboxylatverbindungen.

Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	$\nu(\text{V}=\text{O})$	$\nu(\text{V}-\text{O}-\text{V})$	$\nu_{\text{s}}(\text{VO}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{VO}_2)$
$\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (2)	1715, 1640	1600, 1540	1000			
in CH_2Cl_2 :		1600, 1545	1003			
$[\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2]$ (5)	1720, 1640		**			
$\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$	1720	1615, 1550	1015			
$\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2$ (19)	1718	1612, 1540	1010			
$[\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2]$ (6)	1650, 1635		**			
$\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2$ (3)	1705	1610, 1525 (br)	1008			
in CH_2Cl_2 :		1603, 1580, 1570, 1520	1005			
$[\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2]$ (7)	1650, 1635		**			
$\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	1710	1610, 1535	1010			
$\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$	1696	1602*, 1570*, 1520	1000			
in CH_2Cl_2 :		1605*, 1575*, 1525	1003			
$[\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2]$	1645, 1630		**			
$(\text{VO}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_n$ (12)		1540, 1520	1010, 985	840, 655 (br)		
in THF:	1735	1585, 1535	990, 980			
$4 \text{VO}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (11)		1580	1000			
$\text{V}_4\text{O}_7(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_6$ (14)	1710	1520	1010, 980	840, 645 (br)		
$\text{Ba}[\text{VO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3] \cdot 2 \text{CH}_3\text{COOH}$ (10)	1740, 1730, 1690	1580, 1550			925	895
$\text{Ba}[\text{VO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ (16)	1720	1580, 1550			935	900
$\text{Ba}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]$	1720	1620, 1550			940	900
$[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{V}_4\text{O}_8\text{Br}(\text{CH}_3\text{COO})_4] \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ (17)	1715	1540	980			
$[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)][\text{V}_4\text{O}_8\text{Br}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ (18)		1540	980			

br = breit; * überlagert von Skelettschwingungen des Phenylringes; ** Zuordnung von $\nu(\text{V}=\text{O})$ wegen störender bipy-Banden nicht möglich.

Die unterschiedliche Bindung der beiden Carboxylatgruppen macht sich ^1H -NMR-spektroskopisch nicht bemerkbar; Di-acetat

$\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (**2**) und Di-pivalat

$\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2$ (**3**) liefern zwischen +36 und –85 °C nur ein Signal der Carboxylatprotonen.

Die Di-carboxylate lösen sich farblos in über-

schüssigem *tert*-Butanol, wobei in Umkehrung der Reaktion (1) Monocarbonsäure und Ester gebildet werden. Die Existenz der nicht isolierbaren Monocarboxylate $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{RCOO})$ läßt sich in Lösung ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisen, z. B. reagiert **2** mit **1** unter Ligandenaustausch zum Monoacetat **4**:

Tab. II. Chemische Verschiebung* δ [ppm] von **1**, **2** und **4** in CH_2Cl_2 .

Temperatur [°C]	VO(OC ₄ H ₉) ₃ 1 ** C ₄ H ₉	VO(OC ₄ H ₉)(CH ₃ COO) ₂ 2 C ₄ H ₉	CH ₃	2 + 1 (Molverhältnis 2:1) C ₄ H ₉ CH ₃		2 + 1 (Molverhältnis 1:2,8) C ₄ H ₉ CH ₃	
+ 36	1,45	1,71	2,16	1,50/1,65	2,16	1,48	2,15
— 10						1,46/1,65	2,19
— 40						1,48/1,59/1,76	2,23
— 50				1,47/1,58/1,75	2,24		
— 60				1,48/1,56/1,74	2,17/2,26		
— 70						1,48/1,60/1,77	2,18/2,27
— 85	1,48	1,76	2,27	1,48/1,59/1,76	2,19/2,28	1,50/1,60/1,78	2,20/2,29

* Standard: TMS (intern; ** in Lösung monomer [4].

In den Spektren von Lösungsgemischen von **1** und **2** (Tab. II) beobachtet man mit abnehmender Temperatur eine Aufspaltung in drei *tert*-Butyl- und zwei Methylsignale, was nach Vergleich mit den δ -Werten (—85 °C) von **1** und **2** nur mit dem Vorliegen von **4** als dritter Gleichgewichtskomponente in Lösung erklärt werden kann.

Komplexbildung mit 2,2'-Bipyridyl

Die Substitution von *tert*-Butoxogruppen in **1** durch Carboxylatgruppen führt zu einer Verringerung der Elektronendichte am Vanadinatom; daher besitzen die Di-carboxylate im Gegensatz zu **1** Lewis-Säure-Eigenschaften und bilden mit 2,2'-Bipyridyl(bipy) gelbe 1:1-Komplexe $[\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{RCOO})_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2]$. Aus esterhaltigen Lösungen von **2**, die im Gleichgewicht das Monoacetat **4** enthalten, läßt sich nur **2** als bipy-Komplex isolieren. Die hydrolyseempfindlichen Komplexe sind unlöslich in *n*-Hexan, löslich in CH_2Cl_2 und Benzol, wobei in Lösung teilweise eine Dissoziation in Di-carboxylat und 2,2'-Bipyridyl eintritt (Tabn. III, V).

Tab. III. Dampfdruckosmotrische Molmassebestimmung von $[\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{RCOO})_2 \cdot \text{bipy}]$.

Verbindung	Lösungs- mittel	Tem- peratur [°C]	Molari- tät	mittlere Teilchen- zahl i
R=CH ₃ (5)	CH ₂ Cl ₂	25	0,0595	0,99
R= <i>n</i> -C ₄ H ₉ (6)	CH ₂ Cl ₂	25	0,0508	1,64
R = <i>tert</i> -C ₄ H ₉ (7)	CH ₂ Cl ₂	25	0,0111	1,69
(498,2)	CH ₂ Cl ₂	25	0,0578	1,58
	C ₆ H ₆	37	0,0396	1,16
	C ₆ H ₆	≈ 5	0,0388**	484*

* Molmasse, kryoskopisch bestimmt; ** Molarität.

Die unterschiedliche Stabilität der Komplexe **5** und **7** ist bedingt durch die ungleiche Donorstärke der Carboxylatgruppen. Die Acetatgruppe ist stärker elektronenziehend als die Pivalatgruppe, was zur Folge hat, daß **2** eine stärkere Lewis-Säure ist als **3** und den stabileren bipy-Komplex bildet. Sterische Gründe für die Instabilität von **7** können ausgeschlossen werden, da bei vergleichbarer Donorstärke der Komplex **6** mit der sterisch nicht anspruchsvollen *n*-Valeratgruppe ebenfalls in Lösung dissoziiert. Die bipy-Komplexe werden von überschüssigem *tert*-Butanol farblos gelöst unter Bildung von **1**, Carbonsäure und 2,2'-Bipyridyl. Die veränderte Lage der Carbonylabsorptionen im Vergleich zu den Di-carboxylaten (Tab. I) deutet auf eine einzähnige Koordination der beiden Carboxylatgruppen.

Thermolyse und Hydrolyse

Die gelb-orangefarbene Schmelze von **2** färbt sich beim langsamen Aufheizen zunehmend rot, um bei 85–105 °C unter kurzzeitiger und heftiger Isobuten-Entwicklung in rotbraune oder gelbe Reaktionsprodukte überzugehen. Weiteres Erhitzen führt zur Reduktion des Vanadins(V). Aus den Reaktionsprodukten werden mit CCl_4 u.a. Essigsäure und Essigsäure-*tert*-butylester herausgelöst und ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen; der unlösliche Rückstand hat näherungsweise die Zusammensetzung $\text{VO}_2\text{CH}_3\text{COO}$. Bei Thermolyse von **2** in Essigsäure bei 100 °C wird die anfangs gelbe Lösung tiefrot und es kommt während der langsam verlaufenden Isobuten-Abspaltung unter Aufhellung der Lösung zur Abscheidung des gelben Dioxovanadin(V)-acetats **8** [1].

Die Abspaltung von Carbonsäureester wird ebenfalls bei der Thermolyse von Carboxylato-Zirkon(IV)-alkoxiden [5] beobachtet, wobei sauerstoffverbrückte mehrkernige Zirkon(IV)-Spezies gebildet werden. Für die Eliminierung des Isobutens wird analog der Pyrolysereaktion von Dimethylethylphosphorsäureester [6] folgender Reaktionsmechanismus angenommen:

Die intermediär auftretende tiefröte Farbe der Lösung bzw. Schmelze deutet auf kondensierte Vanadin(V)-Spezies mit V–O–V-Bindungen [7]. Die Thermolysereaktion (4) ist nicht auf **2** beschränkt und erklärt das Auftreten von unlöslichen Polykondensationsprodukten im Fraktionierungsrückstand der Ester **1**-Carbonsäure-Gemische.

Die monomeren Di-carboxylate reagieren mit Wasser unter Hydrolyse und anschließender Kondensation, wobei im Grenzfall $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot aq$ gebildet wird. Als Zwischenstufe dieser Kondensationsreaktionen lassen sich die gelben Dioxovanadin(V)-monocarboxylate [1] abfangen:

Für ein intermediäres Auftreten von **9** spricht, daß z. B. bei der Hydrolyse von **2** in Essigsäure und in Gegenwart von überschüssigem Bariumacetat nahezu quantitativ das farblose Komplexsalz $\text{Ba}[\text{VO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COOH}$ (**10**) entsteht. Aus Lösungen von **3** in 1,2-Dichlorethan kristalli-

siert nach Zugabe des Wassers eine rote Adduktverbindung $4 \text{VO}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**11**). Die Reaktion (5) zeigt, daß die Darstellung von $(\text{VO}_2\text{RCOO})_n$ aus **1** und überschüssiger Monocarbonsäure [1] nur in Gegenwart von Wasser möglich ist, wobei letzteres maximal in äquimolarer Menge eingesetzt werden darf, andernfalls eine Verunreinigung der Verbindungen durch $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot aq$ beobachtet wird.

Dioxovanadin(V)-monocarboxylate

Struktur und Polymerisationsgrad der Verbindungen $(\text{VO}_2\text{RCOO})_n$ sind unbekannt. Am Beispiel des *n*-Valerats $(\text{VO}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_n$ (**12**) läßt sich zeigen, daß die oligomere Komponente $(\text{VO}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_4$ existiert. Das bei der Hydrolyse von **1** in *n*-Valeriansäure gebildete und mit *n*-Hexan gefällte, von der Reaktionslösung nicht abgetrennte **12** geht nach Zugabe von Benzol vollständig in Lösung. Die isolierte und i. Hochvak (20 °C) getrocknete Verbindung quillt dagegen in Benzol zu einer Gallerte, aus der innerhalb von 12 h nur ca. 4% der Substanz als $(\text{VO}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_4$ in Lösung gehen; die gelbe Lösung liefert nach dem Abziehen des Lösungsmittels ein in Benzol unlösliches gelbes Produkt der analytischen Zusammensetzung $\text{VO}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}$. Die Existenz von tetrameren Spezies in der getrockneten Verbindung **12** könnte ein Hinweis dafür sein, daß die benzollösliche Form vor der Isolierung aus $(\text{VO}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_4$ besteht. In Analogie zu den Oxalatovanadat(V)-Ionen $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]_4^{4-}$ ist für das tetramere *n*-Valerat eine Ringstruktur mit V–O–V-Bindungen denkbar [8].

$(\text{VO}_2\text{RCOO})_n$ und **11** sind in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich, in einigen polaren Solventien dagegen mit gelber oder roter Farbe löslich, wobei teilweise nach kurzer Zeit eine reduktive Zersetzung der Lösungen beobachtet wird. Stabile Lösungen erhält man z. B. von **12** in Tetrahydrofuran (rot) und Pyridin (blaßgelb). Die Lösungen zeigen keine höhere elektrische Leitfähigkeit als die reinen Lösungsmittel und enthalten aufgrund von Molmassebestimmungen die monomeren Komplexe $[\text{VO}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{COO} \cdot (\text{THF})_x]$ und $[\text{VO}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{COO} \cdot (\text{Py})_x]$. Durch starkes Verdünnen der THF-Lösung mit *n*-Hexan wird die Hauptmenge des *n*-Valerats **12** in der benzolunlöslichen Form ausgefällt, was zeigt, daß desolvatisierte monomere Moleküle $\text{VO}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}$ nicht existenzfähig sind und sich durch Polyaddition zum $(\text{VO}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_n$ stabilisieren.

Nach den IR-Spektren (Tab. I) sind die Carboxylatgruppen zweizählig gebunden; die THF-Lösung von **12** enthält Komplexe mit ein- und zweizählig koordinierter *n*-Valeratgruppe. Für **12** wird durch Vergleich der IR-Spektren von Lösung und Festkörper eine V-O-V-Verbrückung der Baueinheiten $\text{VO}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}$ wahrscheinlich gemacht. Die Banden bei 840 und 655 cm^{-1} , die im Lösungsspektrum (THF) der monomeren VO_2 -Komplexe fehlen, entsprechen in Lage, Form und Intensität V-O-V-Absorptionen [9] des polymeren Metavanadations $(\text{VO}_3)_n^{n-}$, das in den kristallisierten Alkalimetavanadaten MVO_3 vorliegt und eine Kettenstruktur besitzt.

Die hydrolyseempfindlichen Verbindungen $(\text{VO}_2\text{RCOO})_n$ werden beim Auflösen in Wasser zersetzt unter Bildung von Dekavanadinsäure $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ und Carbonsäure RCOOH . Die rote Pivalatverbindung **11** ist dagegen in Wasser nur nach längerem Erwärmen löslich. Die Abgabe des 1,2-Dichlorethans erfolgt erst bei höherer Temperatur i. Hochvak. ($> 50^\circ\text{C}$), wobei keine Umwandlung in die solvatfreie, hellbraune und in Wasser leichtlösliche Verbindung $(\text{VO}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_n$ beobachtet wird, sondern Zersetzung durch Reduktion des Vanadins(V). Das IR-Spektrum von **11** gibt keinen Hinweis auf kovalente Wechselwirkungen zwischen den im Kristallgitter eingebauten Lösungsmittelmolekülen und den Baueinheiten $\text{VO}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}$.

$(\text{VO}_2\text{RCOO})_n$ lösen sich farblos in überschüssigem *tert*-Butanol, wobei nach dem Abdestillieren des *tert*-Butanols unter Normaldruck **1** und $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{RCOO})_2$ als Rückstand hinterbleiben:

Molmassebestimmungen [1] zeigen, daß beim Auflösen in überschüssigem Ethanol ein Teilchen pro Formeleinheit VO_2RCOO entsteht; Lösungen von **11** liefern erwartungsgemäß fünf Teilchen pro Formeleinheit $4 \text{VO}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Da Ethanol V_2O_5 durch solvolytische Spaltung der V-O-V-Bindungen zu monomerem [4] $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ abbaut [10], sollten in den gelben ethanolschen Lösungen von $(\text{VO}_2\text{RCOO})_n$ ebenfalls mononukleare Vanadinspezies vorliegen. Wir deuten daher die

Zahl der bei der Ethanolyse gebildeten Teilchen unter der Annahme, daß die Reaktion (6) in Ethanol nur bis zur Stufe **13** führt. Das *n*-Valerat **12** ist in *n*-Valeriansäure löslich; beim Verdünnen der gelben Lösungen mit *n*-Hexan fällt **12** wieder aus. Nach längerem Stehen der Lösungen läßt sich dagegen eine gelbe, in *n*-Hexan unlösliche und in Benzol lösliche Verbindung $\text{V}_4\text{O}_7(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_6$ (**14**) isolieren:

Die *n*-Valeratgruppen in **14** sind ein- und zweizählig gebunden; wie in **12** erfolgt die Verknüpfung der Vanadatome über V-O-V-Brücken (Tab. I).

Acetato-vanadate(V)

Die Hydrolyse von **1** oder **2** in Gegenwart von überschüssigem Bariumacetat führt in essigsaurer Lösung zu $\text{Ba}[\text{VO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3] \cdot 2 \text{CH}_3\text{COOH}$ (**10**); bei Abwesenheit des Bariumacetats entsteht gemäß (5) durch Kondensation $(\text{VO}_2\text{CH}_3\text{COO})_n$ (**8**). Die Acetationen unterbinden offenbar durch Deprotonierung von **15** die Bildung kondensierter Vanadinspezies:

Während **8** in Essigsäure unlöslich ist, wird in Gegenwart von überschüssigem Bariumacetat die polymere Verbindung durch einen nucleophilen Angriff der Acetationen vollständig zu **10** abgebaut. Das farblose Komplexsalz ist in den gebräuchlichsten organischen Solventien (einschließlich *tert*-Butanol) unlöslich, hydrolyseempfindlich und wird von Wasser teilweise gelöst zu einer gelben Lösung ($\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, CH_3COOH); der gelbe Rückstand besteht aus Bariumpolyvanadat. Bei 50°C i. Hochvak. erfolgt unter Abgabe von Essigsäure langsam eine

Umwandlung in das solvutfreie, hellgelbe Salz $\text{Ba}[\text{VO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ (**16**).

Die Acetatgruppen in **16** sind nach dem IR-Spektrum ein- und zweizählig an das Vanadin koordiniert; die gewinkelte VO_2 -Gruppe absorbiert kurzwellig und schließt daher eine Verknüpfung der Anionen $[\text{VO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]^{2-}$ über V–O–V-Brücken aus [11]. Das IR-Spektrum des solvatisierten Komplexes **10** zeigt gegenüber **16** zusätzlich Banden der koordinierten Essigsäure. Offen bleibt die Frage, ob das Anion $[\text{VO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]^{2-}$ monomer oder, über Acetatgruppen verbrückt, polymer ist. Im entsprechenden Fluorovanadation $[\text{VO}_2\text{F}_3]^{2-}$ sind die VO_2 -Gruppen über F-Brücken zu einem polymeren Anion verknüpft [12]. Vermutlich liegt in **10** ein monomeres Anion vor, das durch koordinierte Essigsäuremoleküle stabilisiert ist: $[\text{VO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COOH}]^{2-}$. Vergleichsweise ist $[\text{VOF}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ monomer [13], $[\text{VOF}_4]^-$ polymer (V–F–V-Brücken) [14]. Die Hydrolyse von **1** oder Di-propionat $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ in Gegenwart von Bariumpropionat führt in propionsaurer Lösung ebenfalls zu einem Tris(carboxylato)-vanadatkomplex $\text{Ba}[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]$.

Ein anderer Reaktionsverlauf wird bei der Hydrolyse von **1** oder **2** in Gegenwart von Tetra-*n*-butylammoniumbromid beobachtet; aus der essigsäuren Lösung kristallisiert ein rotbrauner Tetravanadatkomplex $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{V}_4\text{O}_8\text{Br}(\text{CH}_3\text{COO})_4] \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ (**17**). **17** ist unlöslich in *n*-Hexan, CCl_4 und Diethylether, löslich in Aceton und Benzol mit roter Farbe. Die koordinierte Essigsäure ist auch durch mehrmaliges Umkristallisieren in Benzol nicht entfernbar; nach längerem Trocknen i. Hochvak. (60 °C) geht **17** in das solvutfreie Komplexsalz $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{V}_4\text{O}_8\text{Br}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ (**18**) über. **17** und **18** werden von Wasser nur langsam unter hydrolytischer Zersetzung gelöst. Im Gegensatz zum Tetra-*n*-butylammoniumbromid, das in Benzol wie andere Tetraalkylammoniumsalze [15] eine starke Assoziation der Ionenpaare zeigt, existieren in bezolischer Lösung von **18** vorwiegend Ionenpaare. Die Acetatgruppen in **17** und **18** sind zweizählig gebunden; im IR-Spektrum von **17** wird zusätzlich $\nu(\text{C}=\text{O})$ der koordinierten Essigsäure beobachtet. Das in Benzol und Essigsäure unlösliche Acetat **8** wird, in Essigsäure suspendiert, von Tetra-*n*-butylammoniumbromid vollständig in **17** umgewandelt, wobei die zweizählige Bindung der Acetatgruppen an das Vanadin erhalten bleibt. Diese Reaktion liefert den

Beweis, daß in **8** mindestens der Polymerisationsgrad $n = 4$ vorliegt.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen und Messungen werden unter trockenem Stickstoff sowie in wasserfreien Lösungsmitteln (Molekularsieb!) durchgeführt, wobei im Umgang mit $(\text{VO}_2\text{RCOO})_n$ außerdem auf weitgehenden Lichtausschluß zu achten ist. Ether, THF und CH_2Cl_2 gibt man zur Entfernung von Peroxid oder Stabilisator über eine Säule mit Al_2O_3 (aktiv basisch). Die käuflichen Reagenzien werden nach bekannten Methoden wasserfrei gemacht. Die Darstellung des Esters **1** erfolgt nach Literaturangaben [16]; Bariumpropionat wird durch Umsetzung von Bariumhydroxid mit Propionsäure in Gegenwart von Propionsäureanhydrid gewonnen. Hochvak. = 10^{-5} Torr.

Darstellung der Verbindungen

Bis(carboxylato)-*tert*-butoxo-oxovanadin(V)

Eine Lösung von **1** in Monocarbonsäure bzw. Schmelze von **1** und Pivalinsäure (65 °C) oder Stearinsäure (70 °C) werden 10 min gerührt und anschließend fraktioniert, wobei zuerst *tert*-Butanol und überschüssige Carbonsäure bei 10^{-1} Torr, danach restliche Carbonsäure, nicht umgesetzter Ester **1** und Di-carboxylat bei 10^{-5} Torr übergehen. Fraktionierungstemperaturen [°C]: Di-acetat **2** (30/55); Di-propionat (40/50); Di-*n*-Valerat **19** (75/75); Di-pivalat **3** (65/65); Di-stearat **20** (70/70). Im Fall **20** wird keine Carbonsäure abgezogen; der orangegelbe Fraktionierungsrückstand wird zweimal aus *n*-Hexan (50 °C) umkristallisiert, mit kaltem *n*-Hexan (0 °C) gewaschen und 1 h i. Hochvak. getrocknet. Di-benzoat: Zu 11,2 g **1** (39 mmol) in 30 ml Ether tropft man unter Rühren 2,4 g Benzoesäure (19,4 mmol) in 25 ml Ether; hellgelbe Lösung. Nach dem Abziehen von Ether und *tert*-Butanol i. Vak. (Raumtemperatur) wird überschüssiger Ester **1** i. Hochvak. (45 °C) abdestilliert. Die zurückbleibende ölige Flüssigkeit (gelbbraun) versetzt man mit 130 ml *n*-Hexan und engt die orangegelbe Lösung i. Vak. (Raumtemperatur) auf 30 ml Volumen ein. Die ausgefallene Verbindung wird abfiltriert, aus wenig *n*-Hexan umkristallisiert, mit *n*-Hexan gewaschen und 1 h i. Hochvak. getrocknet.

2,2'-Bipyridyl-Komplexe $[\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{RCOO})_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2]$

2,3 mmol $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{RCOO})_2$ werden in 85 ml *n*-Hexan gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 1,1 g 2,2'-Bipyridyl (7 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 versetzt, wobei sofort ein gelber Niederschlag ausfällt. Man rührt 20 min, filtriert, wäscht mit *n*-Hexan und trocknet die gelben Komplexe 1 h i. Hochvak.

Hydrolyse von $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{RCOO})_2$

1 mmol **2**, **3** oder **19** werden in 10 ml Ether gelöst und tropfenweise unter Rühren mit 1 mmol Wasser

Tab. IV. Analysendaten der Di-carboxylate $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{RCOO})_2$.

Verbindung	V	RCOO	Molmasse	Schmp. [°C]	Ansatz 1	RCOOH	Ausbeute
R = CH ₃ (2) C ₈ H ₁₅ O ₆ V*	gef. 19,8 ber. 19,73	45,1 45,74	263 258,14	61	1,5 g 5,2 mmol	30 g 0,5 mol	1,2 g 89%
R = C ₂ H ₅ C ₁₀ H ₁₉ O ₆ V	gef. 17,6 ber. 17,80	50,4 51,07	286,19	fl.	1,4 g 4,9 mmol	40 g 0,54 mol	1,3 g 92%
R = <i>n</i> -C ₄ H ₉ (19) C ₁₄ H ₂₇ O ₆ V	gef. 14,8 ber. 14,88	59,8 59,09	342,30	fl.	4,2 g 14,6 mmol	60 g 0,59 mol	0,65 g 13%
R = <i>tert</i> -C ₄ H ₉ (3) C ₁₄ H ₂₇ O ₆ V**	gef. 14,8 ber. 14,88	58,4 59,09	333 342,30	71	2,3 g 8 mmol	30 g 0,3 mol	1,5 g 55%
R = <i>n</i> -C ₁₇ H ₃₅ (20) C ₃₈ H ₇₉ O ₆ V	gef. 7,39 ber. 7,46	81,9 83,02	682,95	57	4,8 g 16,7 mmol	8,6 g 30,2 mmol	7,2 g 70%
R = C ₆ H ₅ C ₁₈ H ₁₉ O ₆ V	gef. 13,4 ber. 13,33	64,1 63,37	382,27	78	11,2 g 39 mmol	2,4 g 19,4 mmol	1,8 g 49%

¹H-NMR (CH₂Cl₂): * vgl. Tab. II; ** $\delta(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}) = 1,70 \text{ ppm}$ (—85 °C: 1,75 ppm); $\delta(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}) = 1,22 \text{ ppm}$ (—85 °C: 1,30 ppm).

(18 mg) in 10 ml Ether versetzt. Die tiefrote, trübe Reaktionslösung von **2** wird mit 200 ml *n*-Hexan verdünnt, wobei das gelbe Acetat $(\text{VO}_2\text{CH}_3\text{COO})_n$ (**8**) unter Aufhellung der Lösung ausfällt. Man rührt 10 min, filtriert, wäscht mit *n*-Hexan und trocknet 2 h i. Hochvak.

Ausbeute: 132 mg **8** (93%), Gef. V 35,8 (ber. 35,87).

Die klaren, roten Reaktionslösungen von **3** oder **19** werden unter Normaldruck weitgehend eingengt. Der viskose Rückstand wird in 200 ml *n*-Hexan aufgenommen, wobei $(\text{VO}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_n$ (**21** oder **12**) als Niederschlag gebildet wird. Man rührt 10 min und verfährt weiter, wie zuvor beschrieben.

Ausbeute: 90 mg Pivalat **21** (49%). Hellbraun. Gef. V 27,6 (ber. 27,68). 167 mg *n*-Valerat **12** (91%). Gelb. Gef. V 27,5 (ber. 27,68).

Da beim Auflösen von **1** in Monocarbonsäuren $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{RCOO})_2$ entsteht, ist es einfacher, die Verbindungen $(\text{VO}_2\text{RCOO})_n$ und **11** durch direkte Umsetzung [1] von **1** mit wasserhaltigen Carbonsäuren darzustellen; das Pivalat **21** läßt sich nach

diesem Verfahren nicht gewinnen. Die Literaturvorschrift [1] wird exemplarisch um die Angabe der zugesetzten Wassermenge ergänzt.

$(\text{VO}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_n$ (**12**)

3,4 g **1** (11,9 mmol) werden in 50 ml *n*-Valeriansäure gelöst, mit 50 ml Hexan verdünnt und tropfenweise unter Rühren mit 0,171 g Wasser (9,5 mmol) in 25 ml *n*-Valeriansäure versetzt, wobei sich die gelbe Lösung orangerot färbt. Nach Zugabe von 700 ml *n*-Hexan beginnt unter Aufhellung der Lösung langsam die Abscheidung von **12**. Man rührt 20 min, filtriert, wäscht mit *n*-Hexan und trocknet 1 h i. Hochvak.

Ausbeute: 0,9 g (51%). Gef. V 27,4 (ber. 27,68).

Mittlerer Polymerisationsgrad *n* (dampfdruckosm.): 3,8 (Benzol; 0,007 M). Mittlere Teilchenzahl *i* (dampfdruckosm.): 0,97 (THF; 0,184 M); 0,95 (Pyridin; 0,029 M).

Zur Darstellung von $(\text{VO}_2\text{CH}_3\text{COO})_n$ ist es notwendig, die essigsäure Lösung von **1** vor der Zugabe von Wasser stärker mit *n*-Hexan zu verdünnen. An-

Tab. V. Analysendaten der 2,2'-Bipyridyl-Komplexe $[\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{RCOO})_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2]$.

Verbindung	V	C	H	N	Molmasse	Ausbeute
R = CH ₃ 5*	ber. 12,29 gef. 12,3	52,18 51,8	5,59 5,35	6,76 6,90	C ₁₈ H ₂₃ N ₂ O ₆ V (414,33)	0,8 g (82%)
R = <i>n</i> -C ₄ H ₉ 6	ber. 10,22 gef. 10,3	57,82 57,5	7,06 6,95	5,62 5,50	C ₂₄ H ₃₅ N ₂ O ₆ V (498,49)	0,7 g (61%)
R = <i>tert</i> -C ₄ H ₉ 7**	ber. 10,22 gef. 10,3	57,82 57,0	7,06 6,93	5,62 5,50	C ₂₄ H ₃₅ N ₂ O ₆ V (498,49)	0,7 g (61%)
R = C ₆ H ₅	ber. 9,46 gef. 9,58	62,45 62,0	5,06 4,93	5,20 5,10	C ₂₈ H ₂₇ N ₂ O ₆ V (538,46)	1,0 g (81%)

¹H-NMR (CH₂Cl₂): * $\delta(\text{C}_4\text{H}_9) = 1,75 \text{ ppm}$; $\delta(\text{CH}_3) = 1,65 \text{ ppm}$,
 ** $\delta(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}) = 1,75 \text{ ppm}$; $\delta(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}) = 1,22 \text{ u. } 0,70 \text{ ppm}$.
 0 °C: $\delta(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}) = 1,75 \text{ ppm}$; $\delta(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}) = 0,70 \text{ ppm}$ (keine Dissoziation).

satz: 5,9 g **1** (20,6 mmol), 20 ml Essigsäure, 100 ml *n*-Hexan; dazu 0,370 g Wasser (20,6 mmol) in 20 ml Essigsäure, mit *n*-Hexan auf 500 ml Volumen verdünnen; Ausbeute: 1,5 g (51%). Gef. V 35,6 (ber. 35,87).

$4VO_2C_4H_9COO \cdot C_2H_4Cl_2$ (**11**).

0,75 g **1** (2,6 mmol) und 13,3 g Pivalinsäure (130 mmol) werden in 400 ml 1,2-Dichlorethan gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 45 mg Wasser (2,5 mmol) in 250 ml 1,2-Dichlorethan versetzt, wobei sich die anfangs gelbe Lösung tiefrot färbt. Nach 12-stdg. Stehen im Kühlschrank (4 °C) werden die roten Kristalle abfiltriert, mit 50 ml 1,2-Dichlorethan gewaschen und 1 Std. i. Hochvak. getrocknet. Ausbeute: 0,41 g (76%).

$C_{22}Cl_2H_{40}O_{16}V_4$ (835,24)

Ber. V 24,40 C 31,63 H 4,83 Cl 8,49 C_4H_9COO 48,43, Gef. V 24,6 C 31,8 H 4,74 Cl 8,47 C_4H_9COO 47,8. Mittlere Teilchenzahl i (dampfdruckosm.): 5,16 (Ethanol; 0,0063 M).

$V_4O_7(C_4H_9COO)_6$ (**14**)

0,7 g **12** (3,8 mmol) werden in 35 g *n*-Valeriansäure (0,34 mol) suspendiert und 10 h gerührt, wobei eine gelbe Lösung entsteht. Anschließend wird i. Hochvak. (40 °C) die Valeriansäure vollständig abgezogen und der spröde, gelbe Rückstand in 50 ml *n*-Hexan aufgenommen. Nach kurzem Rühren wird die gelbe Verbindung abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und 1 h i. Hochvak. bei 30 °C getrocknet. Ausbeute: 0,75 g (86%).

$C_{30}H_{54}O_{19}V_4$ (922,54)

Ber. V 22,09 C_4H_9COO 65,77, Gef. V 22,1 C_4H_9COO 65,7.

Mittlere Teilchenzahl i (dampfdruckosm.): 1,03 (Benzol; 0,206 M).

Barium-dioxo-tris(acetato)-vanadat(V)-2-essigsäure (**10**)

1,43 g **1** (5 mmol) werden in 10 ml Essigsäure gelöst und mit 1,9 g Bariumacetat (7,5 mmol) in 30 ml Essigsäure versetzt. Zur gelben Lösung werden unter Rühren 90 mg Wasser (5 mmol) in 5 ml Essigsäure getropft, wobei unter Entfärbung der Lösung ein farbloser, käsiger Niederschlag ausfällt. Nach 1-stdg. Stehen wird die Verbindung abfiltriert und mit 50 ml Essigsäure sowie 100 ml *n*-Hexan gewaschen. Anschließend suspendiert man die feuchte Substanz in 200 ml *n*-Hexan, rührt 8 h, filtriert und trocknet 2 h i. Hochvak. (20 °C). Der Komplex läßt sich auch aus heißer Essigsäure (105 °C) umkristallisieren (Nadeln). Ausbeute: 2,5 g (97%).

$BaC_{10}H_{17}O_{12}V$ (517,53)

Ber. V 9,84 Ba 26,54 CH_3COO 57,04, Gef. V 9,79 Ba 26,7 CH_3COO 57,3.

Barium-dioxo-tris(acetato)-vanadat(V) (**16**)

Das farblose Komplexsalz **10** wird durch 60-stdg. Trocknen i. Hochvak. (50 °C) in die hellgelbe, solvatfreie Verbindung **16** überführt.

$BaC_6H_9O_8$ (397,43)

Ber. V 12,82 Ba 34,56 CH_3COO 44,57, Gef. V 12,8 Ba 34,2 CH_3COO 44,3.

Barium-dioxo-tris(propionato)-vanadat(V)

4,12 g **1** (14,3 mmol) werden in 30 ml Propionsäure gelöst und mit 3,06 g Bariumpropionat (10,7 mmol) in 20 ml Propionsäure versetzt. Nach Zutropfen von 192 mg Wasser (10,7 mmol) in 10 ml Propionsäure (Rühren!) wird die gelbe Lösung i. Vak. bei Raumtemperatur weitgehend eingeeengt und anschließend mit *n*-Hexan verdünnt, wobei das gelbe Komplexsalz ausfällt. Man rührt 3 h, filtriert, wäscht mit *n*-Hexan und trocknet 1 h i. Hochvak. Ausbeute: 1,7 g (36%).

$BaC_9H_{15}O_8V$ (439,51)

Ber. V 11,60 Ba 31,25 C_2H_5COO 49,88, Gef. V 11,6 Ba 31,3 C_2H_5COO 50,4.

$[N(C_4H_9)_4][V_4O_8Br(CH_3COO)_4] \cdot CH_3COOH$ (**17**)

1,6 g **1** (5,6 mmol) werden in 25 ml Essigsäure gelöst und mit 2,2 g Tetra-*n*-butylammoniumbromid (6,8 mmol) in 25 ml Essigsäure versetzt. Zur roten Lösung tropft man unter Rühren 90 mg Wasser (5 mmol) in 10 ml Essigsäure, wobei die Farbe nach tiefrot umschlägt. Nach kurzer Zeit beginnt die Kristallisation des Komplexsalzes in rotbraunen Nadeln. Man läßt über Nacht stehen, filtriert, wäscht mit Essigsäure sowie anschließend mit *n*-Hexan und trocknet 2 h i. Hochvak. (30 °C).

Ausbeute: 1,1 g (83%).

$BrC_{26}H_{52}NO_{18}V_4$ (950,35)

Ber. V 21,44 C 32,86 H 5,51 N 1,47, Br 8,41 $N(C_4H_9)_4$ 25,51, Gef. V 21,4 C 32,9 H 5,46 N 1,40, Br 8,63 $N(C_4H_9)_4$ 25,7.

Mittlerer Assoziationsgrad *n* (dampfdruckosm.): 1,12 (Benzol; 0,01 m).

$[N(C_4H_9)_4][V_4O_8Br(CH_3COO)_4]$ (**18**)

Das Komplexsalz **17** wird durch 9-stdg. Trocknen i. Hochvak. (60 °C) in die solvatfreie, im Farbton etwas hellere, Verbindung **18** überführt.

$BrC_{24}H_{48}NO_{16}V_4$ 890,30)

Ber. V 22,89 C 32,38 H 5,43 N 1,57, Br 8,98 $N(C_4H_9)_4$ 27,23, Gef. V 22,7 C 32,4 H 5,32 N 1,50, Br 8,80 $N(C_4H_9)_4$ 27,3.

Mittlerer Assoziationsgrad *n* (dampfdruckosm.): 1,12 (Benzol; 0,01 m); vergleichsweise *n* = 7,4 (Benzol; 0,024 m) für $N(C_4H_9)_4Br$.

Analytisches

C, H, N und Cl werden mikroanalytisch nach bekannten Verfahren bestimmt. Zur Durchführung der folgenden Analysenverfahren werden die Verbindungen in 1 N NaOH gelöst. Die Bestimmung des Vanadins(V) erfolgt ferrometrisch in schwefelsaurer, phosphorsäurehaltiger Lösung unter Verwendung von Natrium-N-methyl-diphenylamin-*p*-sulfonat als Redoxindikator. Die Bestimmung von Acetat, Propionat, *n*-Valerat und Pivalat erfolgt alkalimetrisch durch Abdestillieren der Carbonsäuren aus schwefelsaurer Lösung (30–40%), Auffangen in 0,1 N NaOH und Rücktitration der überschüssigen Lauge mit Salzsäure (Indikator: Phenolphthalein). Benzoesäure wird aus schwefelsaurer Lösung mit CH_2Cl_2 extrahiert und nach Zugabe von Wasser mit 0,1 N NaOH titriert.

Stearinsäure wird durch Ansäuern der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure quantitativ ausgefällt, abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, in Ethanol gelöst und mit ethanolischer Natronlauge titriert. Die Vanadin-Bestimmung erfolgt im Filtrat der Stearinsäure-Fällung. Gravimetrisch bestimmt werden Barium als BaSO_4 , Bromid als AgBr und Tetra-*n*-butylammonium in schwach salzsaurer Lösung als Tetraphenylborat.

Messungen (IR, ^1H -NMR, Molmasse)

Die IR-Spektren wurden, falls nicht anders vermerkt, in Fluorolube oder Nujol (Verreibung) mit dem Spektrometer Beckmann IR-20 aufgenommen. Die Intensitäten der beobachteten Carboxylat- bzw. Vanadin-Sauerstoff-Absorptionen sind ausnahmslos stark bis mittelstark. Die ^1H -NMR-Messungen erfolgten mit den Kernresonanz-Spektrometern Varian NV-14 oder EM-390 (interner Standard: TMS).

Die Molmasse wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt. Die Messung der mittleren Teilchenzahl i wurde mit einem Dampfdruckosmometer der Firma Knauer durchgeführt. Eichsubstanz: Benzil. In den verwendeten Lösungsmitteln Dichlormethan (25 °C), Benzol (25 °C), Pyridin (37 °C), THF (25 °C) und Ethanol (25 °C) liegt Benzil monomer vor (in Klammer jeweils die Meßtemperatur!). Mittlere Teilchenzahl $i = C_w/C_o$; mittlerer Polymerisationsgrad (Assoziationsgrad) $n = 1/i$. C_w = osmometrisch wirksame Konzentration; C_o = analytische Konzentration, bezogen auf die kleinste Formeleinheit. $i = 1$ (Molmasse entspricht der kleinsten Formeleinheit); $i > 1$ (Dissoziation); $i < 1$ (Assoziation).

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir herzlich für die finanzielle Förderung unserer Untersuchungen.

-
- [1] F. Preuss, J. Woitschach und H. Schug, J. Inorg. Nucl. Chem. **35**, 3723 (1973).
 - [2] R. C. Paul und A. Kumar, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 2537 (1965).
 - [3] P. V. Radheshwar, R. Dev und G. H. Cady, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 3913 (1972).
 - [4] F. Cartan und N. Caughlan, J. Phys. Chem. **64**, 1756 (1960); R. K. Mittal und R. C. Mehrotra, Z. Anorg. Allg. Chem. **327**, 311 (1964).
 - [5] R. N. Kapoor und R. C. Mehrotra, J. Chem. Soc. **1959**, 422.
 - [6] H. E. Baumgarten und R. A. Setterquist, J. Am. Chem. Soc. **79**, 2605 (1957).
 - [7] G. Jander und Th. Aden, Z. Physik. Chem. A **144**, 197 (1929).
 - [8] H. Rieskamp, P. Gietz und R. Mattes, Chem. Ber. **109**, 2090 (1976).
 - [9] I. L. Botto, E. J. Baran und P. J. Aymonino, Monatsh. Chem. **107**, 1127 (1976).
 - [10] W. Prandtl und L. Hess, Z. Anorg. Allg. Chem. **82**, 103 (1913).
 - [11] G. Pausewang und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **369**, 265 (1969).
 - [12] R. R. Ryan, S. H. Mastin und M. J. Reisfeld, Acta Crystallogr. **27 B**, 1270 (1971).
 - [13] H. Rieskamp und R. Mattes, Z. Naturforsch. **31 b**, 541 (1976).
 - [14] H. Rieskamp und R. Mattes, Z. Anorg. Allg. Chem. **401**, 158 (1973).
 - [15] I. J. Gal, I. Paligorić und V. G. Antonijević, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 1645 (1970).
 - [16] J. Fuchs und K. F. Jahr, Chem. Ber. **96**, 2460 (1963).