

Dimethoxyäthan-Addukte der Chrom-, Titan-, Mangan- und Vanadinchloride*

Von

E. Hengge und H. Zimmermann

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
in Graz

(Eingegangen am 8. Juli 1971)

Dimethoxyethane Adducts of Cr-, Ti-, Mn-, and V-Chlorides

We have prepared some dimethoxyethane-adducts of TiCl_4 , VCl_4 , CrCl_3 , and MnCl_2 . In addition to some known products, we have isolated the new compounds $\text{VCl}_4 \cdot 2 \text{DME}$, $\text{CrCl}_3 \cdot \text{DME}$, and $\text{MnCl}_2 \cdot \text{DME}$.

On the basis of our investigations, the compounds have *cis*-octahedral structures, the chromium compound possessing a dimeric, the manganese compound a polyoctahedral arrangement.

Es werden die Dimethoxyäthan-(*DME*-)Addukte von TiCl_4 , VCl_4 , CrCl_3 und MnCl_2 dargestellt. Neben einigen schon beschriebenen Addukten wurden $\text{VCl}_4 \cdot 2 \text{DME}$, $\text{CrCl}_3 \cdot \text{DME}$ und $\text{MnCl}_2 \cdot \text{DME}$ neu isoliert.

Auf Grund unserer Untersuchungen liegen *cis*-oktaedrische Strukturen vor, die beim Chrom zu einer dimeren, beim Mangan zu einer polyoktaedrischen Anordnung verknüpft sind.

Für Reaktionen mit einer Reihe von Übergangsmetallen in homogener Phase benötigen wir Lösungen von Übergangsmetallverbindungen in nichtwäßrigen organischen Lösungsmitteln. Für Halogenide des Mangans, Chroms, Titans und Vanadins eignen sich Äther als Lösungsmittel, jedoch treten dabei mehr oder weniger stabile Komplexe mit einem oder mehreren Äthermolekülen auf. Da dies die Reaktionsweise naturgemäß beeinflusst, untersuchten wir die auftretenden Komplexe. Als Äther waren neben Diäthyläther und *THF* vor allem Dimethoxyäthan (*DME*) von Interesse.

Eine Reihe von Ätheraten der oben genannten Übergangsmetalle sind seit längerer Zeit bekannt. Neben älteren Arbeiten von *Ducelliez* und *Raynard*¹ über $\text{MnBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ sind vor allem Arbeiten von *Clark et al.*² über $\text{TiCl}_4 \cdot \text{DME}$ und $\text{VCl}_4 \cdot \text{DME}$ und von *Fowles et al.*³ in

* Herrn Prof. Dr. O. Kratky zum 70. Geburtstag gewidmet.

diesem Zusammenhang zu beachten. *Fowles* synthetisierte *DME*-Addukte von Ti(III) und V(III).

Wir setzten TiCl_4 , MnCl_2 , VCl_4 und CrCl_3 in *DME* um und versuchten, die entstandenen Verbindungen zu isolieren und zu charakterisieren.

Darstellung der Titan- und Vanadintetrachlorid-Ätherate

Wasserfr. TiCl_4 reagiert, ebenso wie VCl_4 , direkt mit *DME* in stark exothermer Reaktion. Entweder mildert man die Reaktion durch Verdünnen mit eisgekühltem Benzol oder man arbeitet mit großem Ätherüberschuß. Die Reindarstellung der Ätherate wird durch die Anwesenheit von Benzol erschwert, dagegen erfolgt die Isolierung aus dem Ätherüberschuß durch einfaches Eindampfen und Abpumpen des überschüss. Lösungsmittels im Hochvak.

Zusätzlich zu dem von *Clark* und *Errington* erstmals isolierten $\text{VCl}_4 \cdot \text{DME}$ konnte aus der Mutterlauge nach längerem Stehen ein violettes, benzollösliches Produkt erhalten werden, das als $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{DME}$ identifiziert wurde. Aus der Interpretation des IR-Spektrums (s. später) geht hervor, daß es sich dabei nicht um einen Komplex mit der Koordinationszahl 8 handelt, sondern daß das zweite Äthermolekül vermutlich nur als „Kristalläther“ angelagert ist.

Zur Darstellung des Chromtrichlorid-Ätherates

Zur Darstellung eines *THF*-Adduktes gingen *Osthoff* und *West*⁴ von metallischem Chrom aus und chlorierten dieses in *THF*-Suspension. Dabei erhielten wir im Falle des *DME* jedoch immer Produkte, die nicht völlig rein waren; wir wendeten daher das Prinzip der Methode von *Herwig* und *Zeiss*⁵ an, die die seit langem bekannte Tatsache benutzten, daß das sonst unlösliche Chromtrichlorid bei Anwesenheit von Chromdichlorid ohne weiteres in Lösung geht. Sie erweiterten dies auf andere Reduktionsmittel und konnten so das Chromtrichlorid in Anwesenheit von Zink in Lösung bringen. Sie erhielten durch kontinuierliche Extraktion eines Gemisches aus wasserfr. CrCl_3 und Zn-Pulver mit *THF* das erste Chromchloridätherat.

Die Reaktion läßt sich nach diesem Prinzip auch mit *DME* als Reaktionspartner durchführen, jedoch treten Schwierigkeiten bei der Kristallisation des Ätherates auf. Das Produkt $\text{CrCl}_3 \cdot \text{DME}$ kann aber aus der eingeeengten Lösung mit Benzol ausgefällt werden. Man erhält direkt ein sehr reines Produkt; Sublimationsversuche blieben erfolglos.

Darstellung des Mangan(II)-chlorid-Ätherates

Die Darstellung des Mangan(II)-chlorid-Ätherates gelingt durch Reaktion von metall. Mangan mit Chlor in Alkohol und anschließende

Tabelle 1. Eigenschaften und Ana-

Verbindung	Farbe	Zers. °C	Summenformel	MG	
				ber.	gef.
TiCl ₄ · DME ^a	gelb	161	C ₄ H ₁₀ O ₂ Cl ₄ Ti	280,0	—
VCl ₄ · DME ^a	schwarz	130 subl. ^b	C ₄ H ₁₀ O ₂ Cl ₄ V	283,0	—
VCl ₄ · 2 DME	violett	150	C ₈ H ₂₀ O ₄ Cl ₄ V	373,2	358,0 ^d
CrCl ₃ · DME	violett	175	C ₄ H ₁₀ O ₂ Cl ₃ Cr	248,4	330,5 ^e
MnCl ₂ · DME	weiß	235	C ₄ H ₁₀ O ₂ Cl ₂ Mn	216,1	—

^a Siehe ²; ^b bei 0,05 Torr; ^c nach Gouy, Messung bei 24 °C; ^d in Benzol;

Umsetzung des Chlorides in DME/Alkohol oder besser durch direkte Chlorierung von metall. Mangan in DME mit gasförmigem Chlor. Beim Einengen kristallisiert es in Form weißer Blättchen, die durch vorsichtige Sublimation gereinigt werden können.

Die dargestellten Ätheratkomplexe der Metallhalogenide sind alle luft- und feuchtigkeitsempfindlich, wobei die Beständigkeit gegen Hydrolyse in der Reihenfolge Titan, Vanadin, Chrom, Mangan zunimmt. Auch die thermische Stabilität nimmt in dieser Richtung zu. Das Löslichkeitsverhalten der Substanzen ist verschieden, im allgemeinen sind sie in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich, in Äthern, wie DME u. a., löslich. Nur die Mangan-Verbindung ist auch in DME unlöslich.

Die Analysen sind in Tab. 1 wiedergegeben. Von den schon beschriebenen Substanzen TiCl₄ · DME und VCl₄ · DME² wurden nur einige charakteristische Daten bestimmt. Die Werte der magnetischen Momente sind nur als Richtwerte anzusehen, da mit der vorhandenen Apparatur keine Temperaturabhängigkeiten gemessen werden konnten. Außerdem war es bei der Probearbeitung nicht zu verhindern, daß geringe Oxidation der Probe eintrat.

IR-Spektren

Im NaCl-Bereich sind die sehr starken C—O-Valenzschwingungen und die C—H-Rocking-Schwingungen am interessantesten (Tab. 2).

Die CO-Valenzschwingungen geben eine Bandengruppe um 1000 bis 1070 cm⁻¹, die aber nicht aufgelöst werden konnte. Die Lage der Bandengruppe ist jedoch deutlich verschieden von den CO-Valenzschwingungen im reinen DME, wo sie um etwa 100 cm⁻¹ höher liegen. Diese Erniedrigung findet ihre Erklärung in der Koordination des Sauerstoffes am Zentralatom und der daraus resultierenden Schwächung der CO-Bindung.

Auffallend ist die etwas schwächere Verschiebung der Mn-Verbindung, hier liegen offensichtlich andere Verhältnisse vor. Im VCl₄ · 2 DME liegt

lysen der Metallchloridätherate

magnet. Mom. ^e		% C		% H		% Cl		% Me	
ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
dia.	dia.	17,2	—	3,6	—	50,7	50,4	17,1	—
1,73	1,71	17,0	—	3,5	—	50,1	48,5	18,0	—
1,73	—	25,8	25,4	5,35	5,33	38,2	37,8	13,7	14,0
1,73	1,15	19,3	18,05	4,03	3,89	42,8	41,0	21,0	20,2
1,73	1,27	22,2	22,07	4,65	4,02	32,9	34,0	25,4	24,9

^e in *DME*.

eine deutliche Verbreiterung der Bandengruppe vor, in der mehr Banden vorhanden sind als in den übrigen Addukten.

Die vermutlich gekoppelte ρ -CH₂-Schwingung um 850 cm⁻¹, begleitet von einer nur teilweise aufgelösten Schulter um 820 cm⁻¹, die bereits von *Clark* und *Errington* als solche zugeordnet wurde, verschiebt sich in den Addukten geringfügig zu höheren Frequenzen. Auch hier tritt eine Aufspaltung beim $VCl_4 \cdot 2DME$ in 2×2 Banden ein und auch hier fällt die Verschiebung der Bande beim $MnCl_2 \cdot DME$ mit 20 cm⁻¹ auf 865 cm⁻¹ aus dem sonstigen Bereich.

Besonders interessant sind die Spektren im CsCl-Bereich, da aus den hier auftretenden *M*-Cl-Valenzschwingungen Rückschlüsse auf die Struktur gezogen werden können.

Unter den in diesem Bereich auftretenden Schwingungen sind die Metall-Halogen-Valenzschwingungen in Abhängigkeit von der Oxidationszahl, der Koordinationszahl, der Metallmasse und der Stereochemie der gebildeten Komplexe am besten bekannt und zu diskutieren.

Kopplungen mit Deformationsschwingungen sollten nicht ins Gewicht fallen, da diese in den langwelligen Bereich < 200 cm⁻¹ fallen; näher liegen *M*-Äther(*ML*)-Valenzschwingungen und Halogenbrückenvalenzschwingungen im Bereich um 400 bzw. 250 cm⁻¹.

Von den zu erwartenden Normalschwingungen sind für den Fall einer Oktaedersymmetrie beim *trans-MX₄L₂* eine IR-aktive, beim *cis-MX₄L₂* zwei IR-aktive Schwingungen zu erwarten⁶.

Die für diese Komplexe zu erwartende *cis*-Symmetrie bestätigt sich durch das Auftreten von zwei Banden, einer starken, bei 360—390 cm⁻¹, und einer schwächeren, um 300 cm⁻¹, und der Ähnlichkeit der Banden bei ein- und zweizähligen Liganden⁷ (Tab. 3).

Die Bandenlage spricht für Oktaedersymmetrie, bei *KZ* 8 verschoben sich die Banden⁷ stark (auf 317 mit Schulter bei 325 cm⁻¹). Da solche Verschiebungen nicht beobachtet wurden, ist in allen Fällen die Struktur als *cis*-Oktaeder wahrscheinlich. Auch hier fällt auf, daß bei der Ver-

Tabelle 2. IR-Daten zwischen 1150 und 800 cm^{-1}

	CO-Bandengruppe				p-CH ₂			
<i>DME</i>	1193 m	1155 sh	1110 vs	1080 sh	1028	845 m	825 sh	
TiCl ₄ · <i>DME</i>	1064 m		1015 vs	1008 m	895 sh	857 s	811 w	
CrCl ₄ · <i>DME</i>	1065 m		1020 vs	997 m		853 m	835 sh	
VCl ₄ · <i>DME</i>	1070 m		1015 vs	~ 1000 *	900 m	855 m	825 w	
VCl ₄ · 2 <i>DME</i>	1100 w	1070 m	1040 ss	~ 1000 *	895 m	859 s	820 sh	808 sh
MnCl ₂ · <i>DME</i>	1090 m		1060 vs	1040 w		865 m	827 w	

* Die Bande bei 1020 bzw. 1015 ist verbreitert und enthält vermutlich mindestens eine weitere Bande um 1000 cm^{-1} .

bindung $VCl_4 \cdot 2 DME$ wesentlich mehr Banden auftreten, die vermuten lassen, daß nur 1 Molekül *DME* als zweizähniger Ligand in Oktaedersymmetrie gebunden ist, der zweite vermutlich als Kristall-Lösungsmittelmolekül.

Tabelle 3. IR-Spektren von Chloriden des Titans, Vanadins und Chroms im Bereich 300 bis 400 cm^{-1}

Verbindung	(MX)	
$TiCl_4 \cdot DME$	375	302
$TiCl_4 \cdot 2 THF^7$	371	298
$TiCl_4 \cdot diox^7$	389	340
$TiCl_4 \cdot 2 Acetonitril^7$	387	318
$VCl_4 \cdot 2 Acetonitril^7$	366	317
$VCl_4 \cdot DME$	366	305
$CrCl_3 \cdot DME$	365	345
$VCl_4 \cdot 2 DME$	369	341
$VCl_4 \cdot DME$	366	304

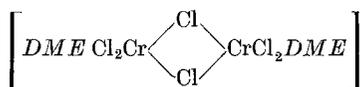
Diskussion der Ergebnisse

Aus den angeführten Eigenschaften und Spektren der Metallchloridätherate lassen sich Rückschlüsse auf die Struktur der Komplexe ziehen. Nach der Lage und Anzahl der $\nu(MCl)$ -Valenzschwingungen kann ausgesagt werden, daß alle untersuchten Komplexe in der Koordinationszahl 6 des zentralen Metalls und mit oktaedrischer Anordnung der Liganden vorliegen.

Die Struktur der Titan- und Vanadinätherate ist auf Grund der IR-Spektren, des Molekulargewichtes und der Chelatanordnung als monomere Oktaeder mit *cis*-Konfiguration anzunehmen. Im Falle des $VCl_4 \cdot 2 DME$ scheint ebenfalls diese Symmetrie vorzuliegen; die Bandenvermehrung (etwa eine Verdoppelung) läßt den Schluß, daß das zweite *DME*-Molekül anders gebunden ist (z. B. in zweiter Sphäre), plausibel erscheinen.

Für das Chromchlorid-Addukt $CrCl_3 \cdot DME$ muß auf Grund der IR-Spektren ebenfalls Oktaeder-Symmetrie angenommen werden. In diesem Zusammenhang ist wesentlich, daß bei Titration des Chlors in H_2O/CH_3OH nur ein Drittel des Gesamtchlors titrierbar ist, erst nach alkalischem Aufschluß wird das gesamte Chlor titrierbar. Das Molekulargewicht in *DME* führt zu Werten, die einer Zusammensetzung $CrCl_3 \cdot DME + DME$ besser entsprechen; die Analysendaten stimmen für $CrCl_3 \cdot DME$.

Eine wahrscheinliche Erklärung wäre das Auftreten eines dimeren Komplexes mit Cl-Brücken



die in polaren Lösungsmitteln aufspalten, wobei ein weiteres Lösungsmittelmolekül, wie *DME*, angelagert wird. Die beobachteten Tatsachen würden einem solchen Modell entsprechen.

Beim $\text{MnCl}_2 \cdot DME$ muß dagegen eine etwas andere Struktur angenommen werden. Die Unlöslichkeit der Substanz, ihre relative Stabilität gegen thermische Einflüsse und Luftfeuchtigkeit einerseits und die auf Grund der Spektren jedoch wahrscheinliche Oktaederstruktur andererseits, deuten auf eine polyoktaedrische Anordnung.

Wir danken dem Fonds der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. *F. Höfler* danken wir für die Hilfe bei der Aufnahme und Interpretation der IR-Spektren.

Experimenteller Teil

Mono(dimethoxyäthan)-Titan-tetrachlorid

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 5 g (0,055 Mol) *DME* in 100 ml Benzol gelöst und unter Eiskühlung 9,5 g (0,05 Mol) TiCl_4 in 50 ml Benzol zugetropft. Das sofort ausfallende gelbe Ätherat wird mit einer Umkehrfritte abfiltriert, die restliche Mutterlauge enthält noch etwas gelöstes Ätherat, das durch Absieden des Benzols als verunreinigtes Produkt erhalten werden kann. Das reine, abfiltrierte Produkt wird bei 50° im Vak. getrocknet; Ausb. (ohne Aufarbeitung der Lösung) 65% gelbes Kristallpulver.

Mono(dimethoxyäthan)-Vanadintetrachlorid

Wie oben, mit 10 g (0,05 Mol) VCl_4 . Der violette Niederschlag wird abfiltriert, im Vak. getrocknet und bei 100 °C/0,01 Torr sublimiert; Ausb. 55% violette Kristalle.

Bis(dimethoxyäthan)-Vanadintetrachlorid

Wie oben, jedoch mit 10fachem Überschuß *DME*. Das ausfallende Monoätherat wird abfiltriert; aus der verbleibenden violetten Mutterlauge kristallisiert das Diätherat in Form violetter Blättchen beim Einengen aus. Die Verbindung ist nicht sublimierbar und zersetzt sich bei 160°; Ausb. 50%.

Mono(dimethoxyäthan)-Chromtrichlorid

15,8 g (0,1 Mol) wasserfr. CrCl_3 werden mit 0,2 g Zn-Staub vermischt, in eine Extraktionshülse gefüllt und mit 150 ml *THF* solange extrahiert (etwa 15 Stdn.), bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr gefärbt ist. In der Extraktionshülse bleibt nur Zn-Staub zurück. Nach Einengen der violetten Lösung fällt das Produkt in hellvioletten Kristallen aus. Es ist nicht sublimierbar und zersetzt sich bei etwa 140 °C.

Mono(dimethoxyäthan)-Mangan(II)-chlorid

Zu 5,5 g (0,1 gÄq) feinpulvrigem metall. Mangan in 150 ml *DME* wird in einem 250-ml-Zweihalskolben mit Gaseinleitung, Magnetrührer und Rückflußkühler unter starkem Rühren in mäßig schnellem Strom trockenes Chlor eingeleitet (2—3 Bl./Min.). Nach etwa 5 Stdn. engt man ein und erhält ein hellgelbes Produkt. Eine sehr langsame Sublimation bei 120°/0,01 Torr ist möglich, allerdings zersetzt sich ein Großteil des Produktes. Das reine Produkt ist weiß; Schmp. (Zers.) etwa 235 °C.

Sämtliche Arbeiten erfolgten unter trockenem Stickstoff. Die Molekulargewichte wurden ebullioskopisch oder osmometrisch gemessen, Chlor mit Silbernitrat potentiometrisch bestimmt. Die Vanadin- und Chromanalysen erfolgten nach einer Vorschrift von *Bürger* et al.⁸; Titan und Mangan wurden nach *Zimmermann*⁹ bestimmt. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 221 aufgenommen. Die Bestimmung der magnet. Momente erfolgte im Institut für Physikalische Chemie der Techn. Hochschule Graz mit einer dort hergestellten magnetischen Waage.

Literatur

- ¹ *F. Ducelliez* und *A. Raynaud*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **158**, 576 (1914).
- ² *R. J. H. Clark* und *W. Errington*, Inorg. Chem. **5**, 650 (1966).
- ³ *G. W. A. Fowles*, *P. T. Greene* und *T. E. Lester*, J. inorg. nucl. Chem. **29**, 2365 (1967).
- ⁴ *R. C. Osthoff* und *R. C. West*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4732 (1954).
- ⁵ *W. Herwig* und *H. H. Zeiss*, J. org. Chem. **23**, 1404 (1958).
- ⁶ *R. J. H. Clark* und *C. S. Williams*, Inorg. Chem. **4**, 352 (1965).
- ⁷ *R. J. H. Clark*, Spectrochim. Acta **21**, 955 (1965).
- ⁸ *H. Bürger*, *U. Wannagat* und *O. Smrekar*, Mh. Chem. **95**, 292 (1964).
- ⁹ *H. Zimmermann*, Photometrische Metall- und Wasseranalysen, 2. Bd., 2. Aufl. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlag GmbH., 1961.