

Preliminary communication

Über die Bildung von Allylvanadiumtrichlorid aus Vanadium(IV)-chlorid und Bortriallyl

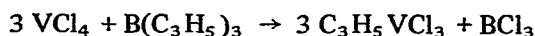
K.-H. THIELE und S. WAGNER

Technische Hochschule Otto von Guericke, Lehrgruppe für anorganische Chemie, Magdeburg (D.D.R.)
(Eingegangen den 10. Oktober 1969)

Im Rahmen umfangreicher Untersuchungen über Allylverbindungen der Elemente der IV. und V. Nebengruppe konnte Steinrücke vor einigen Jahren aus Vanadium(IV)-chlorid und Allylmagnesium-bromid das dunkelbraune, oberhalb -30° spontan zerfallende und extrem luftempfindliche Vanadiumtriallyl $V(C_3H_5)_3$ erhalten¹.

Entgegen früheren Anschauungen, die durch die geringe thermische Stabilität des Vanadiumtriallyls eine gewisse Bestätigung fanden, erwiesen sich einige von uns in der letzten Zeit dargestellte σ -Alkylvanadiumverbindungen als auffallend beständige Substanzen. Hierzu gehören das Methylvanadiumtrichlorid, das Dimethyl- und Diäthylvanadiumdichlorid sowie Donator-Acceptor-Komplexe dieser Substanzen². Im Rahmen dieser letztgenannten Arbeiten interessierten wir uns auch für die Reaktion zwischen Vanadium(IV)-chlorid und Bortriallyl, das sich in einigen Fällen als recht brauchbares Allylierungsreagenz erwiesen hat^{3,4}.

Bei der Einwirkung von Bortriallyl auf Vanadium(IV)-chlorid in Hexan als Lösungsmittel entsteht Allylvanadiumtrichlorid $C_3H_5VCl_3$ als tiefviolette schwerlösliche Substanz neben Bortrichlorid. Das Molverhältnis der Reaktionspartner ist für den durch die folgende Gleichung wiedergegebenen Reaktionsablauf ohne wesentlichen Einfluss.



Trotz vielfältiger Variationen der Reaktionsbedingungen lassen sich jedoch Nebenreaktionen nicht vermeiden. Es entsteht in unterschiedlichen Mengen eine stark luftempfindliche, wahrscheinlich polymere Borverbindung, die wechselnde Mengen an Vanadium und Chlor einschliesst. Diese verbleibt beim gebildeten Allylvanadiumtrichlorid und verhindert bzw. erschwert dessen eindeutige analytische Charakterisierung.

Eine Abtrennung des Allylvanadiumtrichlorids vom polymeren Nebenprodukt gelingt durch Extraktion mit Diäthyläther. Dabei entsteht zunächst eine tiefblaue Lösung aus der sich beim Eindunsten oder bei Tiefkühlung in kristalliner Form ein rotes Ätherat des Allylvanadiumtrichlorids der Formel $C_3H_5VCl_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ ausscheidet. Dieses Ätherat entsteht aus Vanadium(IV)-chlorid und Bortriallyl auch unmittelbar bei Verwendung von Diäthyläther als Lösungsmittel. In diesem Falle werden irgendwelche Polymerisationsprodukte nicht beobachtet.

Das Ätherat des Allylvanadiumtrichlorids ist eine rote, aus Äther gut kristallisierende, luftempfindliche Substanz, die sich in Diäthyläther mit tiefblauer Farbe löst. Molekulargewichtsbestimmungen in Dioxan lassen auf eine fast vollständige Dissoziation des Adduktes in die Komplexkomponenten schliessen (Mol. Gew., ber. 273; gef., 143). Stärkere Ligandenmolekeln verdrängen den Diäthyläther des Komplexes. So wurde z.B. mit Tetrahydrofuran ein rotorangefarbenes Addukt des Allylvanadiumtrichlorids erhalten. Mit Wasser und Alkoholen erfolgt eine lebhaft Reaktion unter Gasentwicklung. Ausser Diäthyläther lassen sich gaschromatographisch mehrere höhere, bisher nicht identifizierte Kohlenwasserstoffe neben wenig Propen nachweisen; die Art und das Mengenverhältnis der Solvolysenprodukte schwanken jedoch innerhalb gewisser Grenzen in Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen.

Beim Erwärmen des Allylvanadiumtrichlorid-Diäthylätherates wird zwischen 60 und 70° der gebundene Äther abgespalten. Es gelang jedoch bisher nicht, auf diesem Wege zur reinen ligandenfreien Allylverbindung zu gelangen, da bereits vor der quantitativen Abspaltung des Äthers auch das Allyl-Vanadium-System irreversibel verändert wird. Erhitzt man auf höhere Temperaturen (bis ca. 300°), so entstehen Propan, Propen, Chlorwasserstoff sowie einige andere bisher nicht identifizierte Gase. Der Rückstand der thermischen Zersetzung enthält nur noch geringe Mengen an Kohlenstoff und Wasserstoff; das V/Cl-Verhältnis liegt zwischen 1/1.7 und 1/1.9.

Für das Ätherat des Allylvanadiumtrichlorids wurde ein magnetisches Moment von 2.66 B.M. gefunden. Dieser hohe Wert überrascht zwar und lässt sich z.Zt. noch nicht einwandfrei erklären, doch wurden ähnlich hohe Werte auch für Methylvanadiumtrichlorid und Diäthylvanadiumdichlorid gefunden².

Die thermische Beständigkeit sowie andere Eigenschaften des Allylvanadiumtrichlorid-Ätherates sprechen für das Vorliegen eines π -Allylkomplexes. Diese Vorstellung wird durch das IR-Spektrum gestützt. Die Lage der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Valenzschwingungsbande lässt sich leider nicht feststellen, da der gebundene Diäthyläther im gleichen Bereich absorbiert. Dagegen treten charakteristische CH_2 -Valenzschwingungsbanden der Allylgruppierung bei 2908, 3038 und 3078 cm^{-1} und die CH -Valenzschwingungsbande bei 3017 cm^{-1} auf. Die Lage dieser Banden stimmt mit den Wellenzahlen der entsprechenden Schwingungen von π -gebundenen Allylgruppen des dimeren Allylpalladiumchlorids überein⁵.

Dem VEB Chemische Werke Buna danken wir für die bei der Durchführung dieser Arbeit gewährte Unterstützung.

LITERATUR

- 1 E. Steinrücke, *Dissertation 1966*, Technische Hochschule Aachen, Math.-nat. Fakultät
- 2 K.-H. Thiele, *Vortrag anlässlich des Symposiums über Koordinationschemie der Übergangselemente*, Jena, 22.-25. 9, 1969
- 3 K.-H. Thiele und P. Zdunneke, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 10
- 4 K.-H. Thiele und J. Köhler, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 365
- 5 H.P. Fritz, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1217

J. Organometal. Chem., 20 (1969) P25-P26