

Chlorphenoxyacetatokupfer(II)-Komplexe

Chlorphenoxyacetato Copper(II)-Complexes

G. PLESCH, M. BLAHOVÁ, J. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ

Lehrstuhl für anorganische und organische Chemie
der Pharmazeutischen Fakultät, Bratislava, ČSSR

und

Š. ŠURKA

Lehrstuhl für experimentelle Physik der Naturwissen-
schaftlichen

Fakultät an der Komensky Universität, Bratislava, ČSSR

(Z. Naturforsch. **28b**, 521-522 [1973];
eingegangen am 14. Mai 1973)Herrn Prof. Dr. LUDOVIT KRASNEC zum 60. Geburtstag
gewidmetChlorphenoxyacetatocopper(II)-complexes,
magnetic properties, ESR spectren

Den Kupfer(II)-Salzen isomerer Chlorphenoxy-
essigsäuren wurde bisher nur wenig Aufmerksam-
keit gewidmet. Einmal¹ wurden die magnetischen
Eigenschaften des wasserfreien Kupfer(II)-*o*-chlor-
phenoxyacetats untersucht, zum anderen die
Kupfer(II)-*p*-chlorphenoxyacetatkomplexe mit
Moleküliganden vom Pyridin- und Chinolintyp
nur präparativ bearbeitet².

Durch Reaktionen von Cu²⁺-Ionen mit isomeren
Chlorphenoxyacetationen in wässrigen Lösungen

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. KRÄTSMÁR-
ŠMOGROVIČ, Lehrstuhl für anorganische und organi-
sche Chemie der Pharmazeutischen Fakultät, Kalinči-
akova 8, 880 34 Bratislava, ČSSR.

(pH ≈ 4,5) stellten wir zwei Modifikationen von
Kupfer(II)-*o*-chlorphenoxyacetat-tetrahydrat und
Kupfer(II)-*m*-, bzw. Kupfer(II)-*p*-chlorphenoxy-
acetat in Form der Dihydrate her (Tab. I). Die
Modifikationen des Komplexes **1**, wie üblich als
 α -, bzw. β - bezeichnet, unterscheiden sich in der
Farbe. In mehreren Ansätzen wurde die hellblaue
 α -Modifikation reproduzierbar isoliert, die offen-
sichtlich stabiler ist. In einem Falle kristallisierte
aus dem reagierenden System aus bisher ungeklärten
Gründen die sattblaue β -Modifikation aus.

Die Elektronenspektren der Komplexe **1-4** wur-
den im festen Zustand als Nujol-Suspensionen
mit einem Spektralphotometer PERKIN-ELMER-450
im Intervall $\bar{\nu} = 7-30$ kK gemessen. Jede der ge-
messenen Verbindungen wies eine breite assyme-
trische Absorptionsbande, mit einer mehr oder
weniger ausgeprägten Schulter auf der Seite der
niedrigeren Energien auf, die d-d-Übergängen ent-
sprach (Tab. I). Die Gauss'sche Analyse der
Experimentalkurven (Calculator Hewlett Packard
9100 B) führte in allen Fällen zur Festlegung von
drei Absorptionsbanden mit folgenden Lagen der
Maxima und des Verhältnisses der relativen In-
tensitäten: **1**: 13,5, 10,5, 8,8 kK - 1,00:0,35:0,30;
2: 14,5, 11,0, 9,0 kK - 1,00:0,19:0,06; **3**: 15,3, 12,75,
11,25 kK - 1,00:0,38:0,26; **4**: 14,9, 11,6, 11,00 kK -
1,00:0,11:0,52.

Die magnetischen Suszeptibilitäten der Kom-
plexe **1-4** wurden nach GOUY bei Zimmertemperat-
ur ermittelt. Die untersuchten Verbindungen ge-
hören zu den magnetische verdünnten Kupfer(II)-
Komplexen mit für Einkern-Verbindungen von
verzerrt oktaedrischer Struktur gewöhnlichen Wer-
ten des magnetischen Moments (Tab. II).

Die EPR-Spektren der Verbindungen **1-4** wurden
bei Zimmertemperatur im X-Band ($\nu \approx 9100$ MHz)

Tab. I. Analysendaten und spektrale Eigenschaften der Hydrate der Chlorphenoxyacetatokupfer(II)-Komplexen

Verbindung X = ClC ₆ H ₄ OCH ₂ COO ⁻		C		H		Cu		H ₂ O		Elektronenspektren [kK]	
		Ber. [%]	Gef. [%]	Ber. [%]	Gef. [%]	Ber. [%]	Gef. [%]	Ber. [%]	Gef. [%]		
α -Cu(<i>o</i> -X) ₂ ·4H ₂ O	(1)	37,92	37,65	3,98	4,23	12,54	12,50	14,2	14,0	13,5	≈ 11,0 Sch.
β -Cu(<i>o</i> -X) ₂ ·4H ₂ O	(2)	37,92	38,11	3,98	3,83	12,54	12,49	14,2	14,0	14,5	≈ 11,7 Sch.
Cu(<i>m</i> -X) ₂ ·2H ₂ O	(3)	40,82	41,04	3,43	3,22	13,50	13,29	7,7	7,5	15,3	≈ 12,7 Sch.
Cu(<i>p</i> -X) ₂ ·2H ₂ O	(4)	40,82	41,31	3,43	3,69	13,50	13,49	7,7	7,2	14,9	≈ 11,5 Sch.

Tab. II. Magnetische Eigenschaften und EPR-Daten der Chlorphenoxyacetatokupfer(II)-Komplexe.

Verbindung	Magnetische Eigenschaften			g_{\parallel}		g_{\perp}	\bar{g}	G
	T [°K]	χ_M^{kor} 10 ⁶	μ_{eff} [BM]	g_1	g_2	g_3		
1	293	1680	1,95	2,47	2,12	2,07	2,23	-
2	292	1563	1,88	2,27		2,09	2,15	3,01
3	294	1585	1,90	2,34		2,07	2,17	4,61
4	293	1566	1,88	2,38		2,07	2,18	5,43

an polykristallinen Präparaten gemessen. Die Komplexe **2** und **4** weisen ein für Axialsymmetrie, mit $g > g$, der Komplex **1** ein für rhombische Symmetrie (Tab. II) typisches Spektrum auf. Die Spektren des Axialtypes wurden nach l.c. 3, das Spektrum des rhombischen Typs mit Hilfe der Näherung nach KNEUBÜHL⁴ ausgewertet (Tab. II). Die magnetischen Momente dieser Komplexe, berechnet nach $\mu_{\text{eff}} = g [S/S+1]^{1/2}$; ($S = 1/2$), belaufen sich auf **1**: 1,91 BM, **2**: 1,85 BM, **3**: 1,86 BM, und **4**: 1,87 BM. und stimmen somit mit den aus den magnetischen Messungen festgestellten Werten gut überein.

Die magnetischen und spektralen Eigenschaften der Verbindungen **1–4** erlauben es, für diese Komplexe eine oktaedrische, bei den Verbindungen

2–4 tetragonal und im Falle der Verbindung **1** auch in der xy-Ebene verzerrte Struktur anzunehmen. Der Wert $G < 4$ wird im Falle der Verbindung **2** wahrscheinlich von der Austauschwechselwirkung zwischen den kristallographisch inäquivalenten Cu^{2+} -Ionen⁵ hervorgerufen.

¹ W. E. HATFIELD, H. M. MCGUIRE, J. S. PASCHAL u. R. WHYMAN, J. chem. Soc. [London], Ser. A, **1966**, 1194.

² SIMON FISEL, Studii Cercetari stiint. [Études Rech. Sci.] **9**, 29 [1958].

³ J. W. SEARL, R. C. SMITH u. S. I. WYARD, Proc. physic. Soc. **78**, 1174 [1961].

⁴ F. K. KNEUBÜHL, J. chem. Physics **33**, 1074 [1960].

⁵ I. M. PROCTER, B. J. HATHAWAY u. P. NICHOLLS, J. chem. Soc. [London], Ser. A, **1968**, 1678.

Schichteinlagerungsverbindungen des Titandisulfids mit Di-*n*-alkylaminen

Layer Intercalation Compounds
of Titaniumdisulfide with Di-*n*-alkylamines

A. WEISS und R. RUTHARDT

Institut für Anorganische Chemie der
Universität München

(Z. Naturforsch. **28b**, 522–523 [1973];
eingegangen am 12. März 1973)

Intercalation compounds, titandisulfide,
di-*n*-alkylamine

In den Mono-*n*-alkylamin-Einlagerungsverbindungen des Titandisulfids sind die Aminmolekeln in jeweils bimolekularen Schichten angeordnet und

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. ARMIN WEISS, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, D-8000 München 2, Meiserstr. 1.

mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff den Titanatomen zugewandt. Die gestreckten Alkylketten in *all-trans*-Konformation sind unter einem Winkel von 56° zur Schichtebene geneigt. Amine mit mehr als 9 C-Atomen richten sich steiler auf. Vom Hexadecylamin an stehen sie senkrecht¹.

Mit Di-*n*-alkylaminen wäre die gleiche Orientierung der Aminmolekeln zu den TiS_2 -Schichten möglich; die Raumerfüllung wäre dann allerdings ungünstiger und in die Alkylketten müßten Kinken eingebaut werden. Noch ungünstiger sollten die Verhältnisse für Einlagerungsverbindungen mit Tri-*n*-alkylaminen werden. Tatsächlich blieben bisher alle Versuche erfolglos, mit Tri-*n*-alkylaminen Einlagerungsverbindungen des TiS_2 herzustellen. Für die Darstellung von Di-*n*-alkylamin-Verbindungen mußten wesentlich energiereichere Bedingungen angewandt werden als zur Darstellung der entsprechenden Mono-*n*-alkylamin-Verbindungen (Tab. I).

Mit kurzen Alkylketten bis zur Di-*n*-pentylamin- TiS_2 -Verbindung bleibt der Schichtabstand konstant bei 9,6 Å. Die Schichtaufweitung um 3,9 Å bedeutet, daß beide Alkylketten parallel zu den

Tab. I. Schichteinlagerungsverbindungen des Titandisulfids mit Di-*n*-alkylaminen.

Di- <i>n</i> -alkylamin ($n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$)	Reaktionsbedingungen aus $\text{N}_2\text{H}_4\text{-TiS}_2$	Schichtauf- weitung ($=d_{\text{TiS}_2}$) [Å]	Schichtabstand [Å]	Schichtabstand der Verb. mit $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$
<i>n</i> =				
3	4 Tage bei 100 °C	3,9	9,6*	
4	3 Tage bei 120 °C	3,9	9,6*	20,5 ₃
5	3 Tage bei 100 °C	3,9	9,6*	22,0 ₇
6	2 Tage bei 150 °C	–	diffus	24,2 ₅
7	1,5 Tage bei 150 °C	12,9	18,5 ₄	26,1 ₅
8	1,5 Tage bei 150 °C	16,3	22,0 ₄	28,4 ₇
10	1,5 Tage bei 150 °C	27,3	33,9 ₅	34,2 ₉

* (001)-Interferenzen stark verbreitert.

TiS₂-Schichten liegen. Ob alle C-Atome streng in einer Ebene liegen, ist allerdings unsicher. Die (00l)-Interferenzen sind stark verbreitert und höhere Ordnungen sind sehr intensitätsschwach. Eine detaillierte röntgenographische Auswertung liefert daher keine genauen Aussagen. Mit Di-*n*-heptylamin ist der Schichtabstand stärker erhöht ($\Delta d = 10,9 \text{ \AA}$). Zur Di-*n*-octylverbindung hin vergrößert sich der Abstand um weitere 3,4 Å und zum Di-*n*-decylamin schließlich sogar um weitere 13,9 Å. Mit steigender Kettenlänge muß sich daher die Neigung der Längsachsen der Alkylketten zu den Schichten sehr stark erhöhen.

Es fällt auf, daß der Schichtabstand des Di-*n*-decylamin-TiS₂ nur um ca. 0,3 Å kleiner ist als im Mono-*n*-decylamin-TiS₂. Offensichtlich kann bei dieser Kettenlänge durch den Einbau einer Kinke je Alkylkette erreicht werden, daß sich die steil aufgerichteten Ketten parallel lagern. Daß die Kinke den Abstand nicht stärker verkürzt, hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß sich hier die in den Doppelschichten aufeinanderstoßenden Methylengruppen nicht mehr so gut verzahnen können wie in den Mono-*n*-alkylamin-Verbindungen.

¹ A. WEISS u. R. RUTHARDT, Z. Naturforsch. **28b**, 249 [1973].

Mischkristalle von Se_nS_{12-n} mit S₁₂*

Mixed Crystals of Se_nS_{12-n} with S₁₂*

JOHANNES WEISS und WULF BACHTLER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. **28b**, 523-524 [1973];
eingegangen am 27. März/3. Mai 1973)

Sulphur-selenium

Wie wir vor kurzem zeigen konnten, entsteht bei der Reaktion von TeCl₄ mit Sulfanen Cl₂TeS₇¹, ein achtegliedriger Ring, der Tellur der Oxydationsstufe +4 enthält. SeCl₄ reagiert mit Sulfanen nicht in dieser Weise. Hier entstehen neben einem gelben, unlöslichen, wohl polymeren Produkt und achtegliedrigen Ringen der Zusammensetzung Se_nS_{8-n} in geringen Mengen zwölfgliedrige Ringe Se_nS_{12-n}: Wir beobachteten unter den Reaktionsprodukten gelbe Kristalle, die den Kristallen des Cyclododekaskchwefels, S₁₂,² außerordentlich ähnlich waren. Insbesondere waren bei gleicher Raumgruppe die Gitterkonstanten³ fast die gleichen. Die Kristalle sind intensiver gelb als S₁₂, die Löslichkeit in Benzol und CS₂ ist geringer. Die Analyse zeigte, daß außer Schwefel Selen in unterschiedlichen Mengen vorhanden ist. Die gleiche Substanz, in etwas besserer Ausbeute, erhielten wir auch bei der Umsetzung von Se₂Cl₂ anstelle von SeCl₄.

*III. Mitt. über Interchalkogen-Verbindungen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. JOHANNES WEISS, Anorg. Chem. Institut, D-6900 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7.

Arbeitsvorschrift

a. In eine auf -30 bis -40 °C gekühlte Suspension von 20 g SeCl₄ in 1000 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ und 500 ml CS₂ läßt man im Verlaufe von 5-8 Stdn. eine Lösung von 35 g Rohsulfan⁴ in 200 ml CS₂ unter Rühren zutropfen. Man rührt noch weitere 30 min und läßt dann über Nacht bei -30 °C stehen. Nach dem Abfiltrieren wird der gelbe Rückstand zunächst mehrmals mit kleinen Portionen (ca. 50-100 ml) CS₂ bei Zimmertemperatur extrahiert. Dabei lösen sich die achtegliedrigen Ringe Se_nS_{8-n}. Aus dem Rückstand wird dann mit 1000 ml CS₂ die Hauptmenge der zwölfgliedrigen Ringe ebenfalls bei Zimmertemperatur herausgelöst. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer i. Vak. eingengt und auf -30 °C abgekühlt. Nach einigem Stehen werden die ausgeschiedenen, gelben Kristalle abgesaugt. Ausbeute 100-200 mg.

b. Aus 2 Tropftrichtern werden eine Lösung von 25 g Se₂Cl₂ in 250 ml CS₂ und eine Lösung von 20 g Rohsulfan in 250 ml CS₂ mit gleicher Tropfgeschwindigkeit in auf -20 °C abgekühlte 1000 ml CS₂ möglichst langsam eingetropfelt. Aufarbeitung wie unter a. Ausbeute 200-300 mg.

Das nach b. hergestellte Rohprodukt ist reicher an Selen. Durch mehrmaliges vorsichtiges Umkristallisieren aus CS₂ und Benzol konnte der Se-Gehalt auf maximal 29% erhöht werden, entsprechend einer Zusammensetzung Se_{1,7}S_{10,3}.

Röntgenstrukturanalyse

Für die Strukturbestimmung wurde ein nach b. hergestellter Kristall verwendet mit einem Selen-Gehalt von 26% entsprechend einer Bruttozusammensetzung von Se_{1,5}S_{10,5}. Aus Diffraktometeraufnahmen (AED, Siemens, 5-Wertmessung, θ -2 θ -Abtastung, MoK α -Strahlung) wurden 314 unabhängige Reflexe erhalten, deren Intensitäten in der üblichen Weise korrigiert wurden.

Gitterkonstanten: (rhombisch, Raumgruppe D_{2h}^{12} -Pnnm, $Z = 2$), in Klammern die Werte von S_{12}^3 .

a 477,4 pm (473,0),
 b 919,3 pm (910,4),
 c 1468,0 pm (1457,4).

Es zeigte sich, daß von den 4 unabhängigen Punktlagen des S_{12} (Abb. 1) 2 Lagen (II und IV)

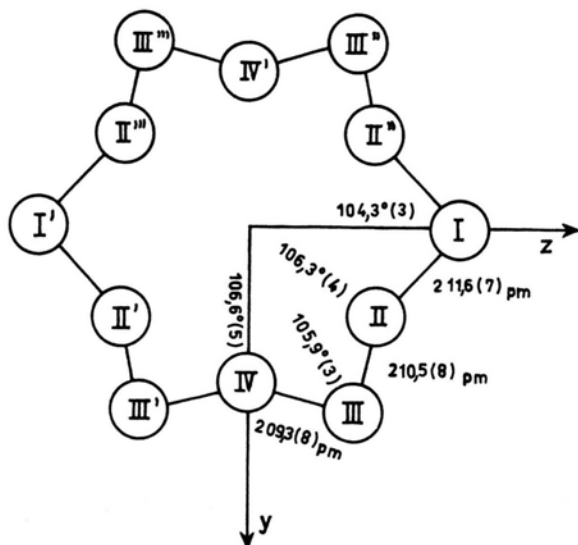


Abb. 1 Projektion eines Moleküls auf die bc-Ebene.

von Schwefel besetzt sind, die beiden anderen (I und III) zu 25% von Selen und zu 75% von Schwefel. Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert, wobei für die Atome I und III mittlere Atomfaktoren, entsprechend den Anteilen von Selen und Schwefel eingesetzt wurden.

Der R -Wert war nach 2 Cyclen mit isotropen Temperaturfaktoren 0,15, nach 3 weiteren Cyclen mit anisotropen Temperaturfaktoren 0,073.

Atomparameter:

	x	y	z
I	0	0	2283 (3)
II	2453 (16)	1297 (5)	1398 (3)
III	0106 (16)	3193 (4)	1143 (2)
IV	7642 (22)	2728 (8)	0

Analyse und Strukturbestimmung zeigen, daß hier Mischkristalle vorliegen aus einer Verbindung der Zusammensetzung Se_nS_{12-n} und S_{12} . Welcher Selen-haltige 12-Ring vorliegt, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden. Am wahrscheinlichsten dürfte es sich aber um ein Se_2S_{10} handeln, in dem sich die beiden Selen-Atome gegenüberliegen, wobei diese Ringe in der Elementarzelle -statistisch- verschiedene Orientierungen einnehmen. Selen-Selen-Bindungen liegen in diesen Ringen nicht vor.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Verband der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeit durch Sachbeihilfen.

Die Rechnungen wurden durchgeführt auf einer Siemens 2002 am Astronomischen Recheninstitut der Universität Heidelberg, die Verfeinerung mit dem ORFLS-Programm von BUSING, MARTIN und LEVY⁵ am Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt.

¹ J. WEISS u. M. PUPP, *Angew. Chem.* **82**, 447 [1970].

² M. SCHMIDT u. E. WILHELM, *Angew. Chem.* **78**, 1020 [1966].

³ A. KOTOGLU u. E. HELLNER, *Angew. Chem.* **78**, 1021 [1966].

⁴ G. BRAUER, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, **Band 1**, S. 315 ff, Enke-Verlag, Stuttgart 1960.

⁵ W.R. BUSING, K.O. MARTIN u. H.A. LEVY, ORFLS. Report ORNTL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1962.