

REINHARD NAST, PAUL-GERHARD KIRST, GUNTHER BECK
und JOACHIM GREMM

Alkynylverbindungen von Übergangsmetallen, XXII¹⁾

Darstellung eines Phenyläthynylkomplexes von Kupfer(0)

Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Institut für Anorganische Chemie,
der Universität Hamburg

(Eingegangen am 20. Juli 1963)

Reduktion von $K_2[Cu(C_2C_6H_5)_3]$ mit Lithium in flüssigem Ammoniak und anschließende Fällung mit $Ba(SCN)_2$ liefert braunes, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Barium-tris(phenyläthynyl)-cuprat(0) $Ba_3[Cu(C_2C_6H_5)_3]_2$. Das IR-Spektrum der Verbindung ist im NaCl-Bereich identisch mit dem des zu Vergleichszwecken dargestellten hellgelben Kupfer(I)-Komplexes $Ba[Cu(C_2C_6H_5)_3]$. Dieser Befund sowie der Diamagnetismus machen eine zweikernige Struktur des Kupfer(0)-Anions $[(C_6H_5 \cdot C \equiv C)_3Cu - Cu(C \equiv C \cdot C_6H_5)_3]^{6\ominus}$ wahrscheinlich.

Alkynyl-Ionen $R - C \equiv \overset{\ominus}{C}$ haben sich als Liganden zur Stabilisierung niederer Oxydationsstufen zentraler Metallatome mehrfach bewährt. Da Alkynylkomplexe des nullwertigen Nickels²⁾, Palladiums³⁾, Platins⁴⁾ und Chroms⁵⁾ erhältlich waren, wurde auch die Isolierung entsprechender Komplexe von Kupfer(0) versucht.

Während diese Untersuchungen noch im Gange waren, wurde von anderer Seite die Darstellung eines anionischen Phthalocyanin-Komplexes des Kupfers der Zusammensetzung $K_2[CuPc] \cdot 4NH_3$ (Pc = Phthalocyaningruppe) beschrieben⁶⁾, den die Autoren als Kupfer(0)-Komplex ansprachen, da dieser den hierfür zu erwartenden Paramagnetismus von einem ungepaarten Elektron aufwies. Inzwischen wurde jedoch darauf hingewiesen⁷⁾, daß diese Auffassung nur einer von mehreren möglichen Resonanzformen entspricht und die Oxydationsstufe des zentralen Kupferatoms (0 oder II) daher indeterminiert ist.

Zunächst wurden Lösungen der früher dargestellten Kupfer(I)-alkynylkomplexe⁸⁾ $K[Cu(C \equiv C \cdot R)_2]$ (R = H, CH_3 , C_6H_5) und $K_2[Cu(C \equiv C \cdot R)_3]$ (R = H, CH_3) in flüssigem Ammoniak mit Kalium reduziert. Hierbei entstand jedoch, trotz Variation der Versuchsbedingungen, stets Kupfer. Auch ältere Beobachtungen⁹⁾, wonach Cyano-komplexe von Kupfer(I) unter diesen Bedingungen zu Kupfer reduziert werden, fanden ihre Bestätigung.

Im Gegensatz dazu führte die Reduktion von Kalium-tris(phenyläthynyl)-cuprat(I) mit Kalium in flüssigem Ammoniak zur Bildung einer roten Lösung, aus der sich

1) XXI. Mittel.: R. NAST und H. SCHINDEL, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

2) R. NAST und KL. VESTER, Z. anorg. allg. Chem. 279, 146 [1955].

3) R. NAST und W. HÖRL, Chem. Ber. 95, 1470 [1962].

4) R. NAST und W. D. HEINZ, Chem. Ber. 95, 1478 [1962].

5) R. NAST und H. KÖHL, Z. anorg. allg. Chem. 320, 135 [1963].

6) G. W. WATT und J. W. DAWES, J. inorg. nuclear Chem. 14, 32 [1960].

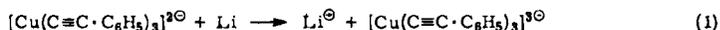
7) W. A. ALEXANDER und P. L. PAUSON, J. inorg. nuclear Chem. 17, 186 [1961].

8) R. NAST und W. PFAB, Chem. Ber. 89, 415 [1956].

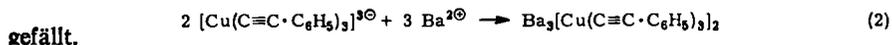
9) J. J. BURBAGE und W. FERNELIUS, J. Amer. chem. Soc. 65, 1484 [1943].

mit Bariumrhodanid ein brauner Niederschlag der annähernden Zusammensetzung $\text{Ba}_3[\text{Cu}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ fällen ließ. Die Substanz war jedoch stets mit wechselnden Mengen Bariumamid verunreinigt.

Analysenreine Produkte lieferte die Reduktion von $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ in flüssigem Ammoniak mit Lithium. Hierbei bildet sich unter Entfärbung der blauen Lithiumlösung nach der Gleichung



eine rote Lösung, die das Anion des Kupfer(0)-Komplexes enthält. Gleichzeitig entstehendes Lithiumamid läßt sich infolge seiner Schwerlöslichkeit abfiltrieren; im Filtrat wird das komplexe Anion mit Bariumrhodanid gemäß



gefällt.

Barium-tris(phenyläthynyl)-cuprat(0) ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich, jedoch nicht explosiv. Spuren von Sauerstoff bewirken Gelbfärbung der braunen Verbindung (Oxydation zu $\text{CuC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ bzw. $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3]$), bei raschem Luftzutritt erfolgt Verbrennung unter Verkohlungs- und starker Nebelbildung. Auch gasförmiges NO reagiert mit der Verbindung schon bei Raumtemperatur unter Entzündung. In flüssigem Ammoniak ist der Komplex mit roter Farbe wenig, in absol. Tetrahydrofuran mäßig löslich.

Das Anion $[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_3]^{3\ominus}$ sollte den Paramagnetismus des einen ungepaarten Elektrons von Kupfer(0) besitzen, der Komplex erwies sich jedoch als diamagnetisch. Es ist daher eine zweikernige Struktur des Anions anzunehmen. Um Aufschluß über die Art der Dimerisierung zu erhalten, wurde das IR-Spektrum der Verbindung mit dem des Kupfer(I)-Komplexes $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ verglichen (Tab.). Die letztgenannte noch nicht beschriebene Verbindung ist durch Fällen einer Lösung von $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3]^{8)}$ in flüssigem Ammoniak mit Bariumrhodanid gemäß



in hellgelben Kristallen leicht zugänglich.

Trotz der großen Luftempfindlichkeit des Kupfer(0)-Komplexes waren in Stickstoffatmosphäre Nujol-Suspensionen der Verbindung herstellbar, die für die Dauer der IR-Aufnahme (2–3 Min.) unzersetzt blieben. Oxydation und Hydrolyse solcher Proben gibt sich sofort durch Gelbfärbung und durch das Auftreten der starken ν_{OH} -Frequenz (3450/cm) sowie der δ_{OH} -Frequenz (1390/cm) im IR-Spektrum zu erkennen.

IR-Frequenzen (cm^{-1}) von $\text{Ba}_3[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ und $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (aufgenommen mit Perkin-Elmer-IR-Spektrometer, Modell 221)

	$\text{Ba}_3[\text{Cu}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ (Nujol)	$\text{Ba}[\text{Cu}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (KBr-Preßling)
ν_{CH} aromatisch	3030 Sch	3030 m
ν_{CH_2} (Nujol)	2950 st, 2870 m	—
$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$	2045 m	2045 m
δ_{CH_2} (Nujol)	1380 m	—
ω_{CC}	1590 m, 1575 Sch, 1480 m, 1440 Sch	1592 m, 1575 m, 1480 st, 1440 m
δ_{CH} aromatisch	1200–900 m	1200–900 m
γ_{CH}	750 st, 690 st	750 st, 690 st

Wie die Tabelle zeigt, ist das IR-Spektrum des Kupfer(0)-Komplexes praktisch identisch mit dem der Kupfer(I)-Verbindung. Dies beweist einerseits, daß die Reaktion mit Lithium nicht am Liganden erfolgt ist, und andererseits, daß keiner der Phenyläthynyl-Liganden als Brücke zwischen den Zentralatomen des zweikernigen Kupfer(0)-Komplexes fungiert.

Der magnetische und IR-spektroskopische Befund sowie die merkliche Löslichkeit der Verbindung in flüssigem Ammoniak machen eine zweikernige Struktur des Cuprats(0) mit einer Kupfer-Kupfer-Bindung $[(C_6H_5 \cdot C \equiv C)_3Cu - Cu(C \equiv C \cdot C_6H_5)_3]^{6\ominus}$ sehr wahrscheinlich. Damit wäre dieses isoelektronisch mit dem in der Literatur beschriebenen¹⁰⁾, inzwischen jedoch nicht reproduzierten Kupfercarbonyl $[Cu_2(CO)_6]$.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, sowie der ETHYL CORPORATION, Detroit, danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden in einer geschlossenen Apparatur unter peinlichem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und unter Verwendung absol. Lösungsmittel durchgeführt. Zur Analyse des Kupfer(0)-Komplexes wurden die unter Stickstoff entnommenen Einwaagen mit Schwefelsäure/Perhydrol aufgeschlossen und nach Filtrieren des abgeschiedenen $BaSO_4$ Kupfer elektrolytisch bestimmt. Das hierbei gefällte $BaSO_4$ ist zur Bariumbestimmung nicht geeignet; hierfür wurden die Proben mit Salzsäure aufgeschlossen und Barium in den erhaltenen Lösungen flammenphotometrisch, unter Verwendung kupferhaltiger Vergleichslösungen, bestimmt. Zur C,H-Bestimmung nach dem Halbmikroverfahren (Einwaage 20–30 mg) wurden die Proben unter Stickstoff in das zur Verbrennung benutzte Platinschiffchen eingewogen. Durch langsames Eindiffundieren von trockener, CO_2 -freier Luft wurden diese allmählich oxydiert und anschließend, unter Verwendung von „Vinosit C“ als Katalysator, verbrannt. Die flammenphotometrische Analyse des Kupfer(0)-Komplexes ergab einen Lithiumgehalt von $<0.1\%$, einen Kaliumgehalt von $<0.3\%$. NH_3 war nur spurenweise enthalten.

1. $Ba_3[Cu(C_2C_6H_5)_3]_2$: Durch Umsetzung von 387 mg (2.3 mMol) $CuC_2C_6H_5$ mit 865 mg (6.2 mMol) $KC_2C_6H_5$ in 70 ccm flüssigem Ammoniak wird eine gelbe Lösung von $K_2[Cu(C_2C_6H_5)_3]$ erhalten. Dazu werden im Ammoniakgegenstrom 22 mg (3.2 mg-Atom) Lithium gegeben. Beim Auflösen des Metalls entsteht eine tiefdunkelrote Lösung. Das Ende der Reduktion gibt sich durch Farbumschlag nach Blau zu erkennen infolge Bildung überschüss. Lithiumlösung. Innerhalb von 5–10 Min. kehrt die rote Farbe zurück, da sich die überschüss. blaue Lithiumlösung unter Bildung von schwerlöslichem $LiNH_2$ entfärbt. Zur Abscheidung des voluminösen $LiNH_2$ wird über Nacht auf -78° gekühlt und die Suspension anschließend über eine G4-Fritte in eine Lösung von 990 mg (3.9 mMol) $Ba(SCN)_2$ in 30 ccm flüssigem Ammoniak filtriert. Der Kupfer(0)-Komplex fällt als orangebrauner, feinpulveriger Niederschlag aus, der nach 1 stdg. Kühlen und Filtrieren 4 mal mit je 30 ccm flüssigem Ammoniak gewaschen wird. Nach 3 stdg. Trocknen bei Raumtemperatur i. Hochvak. ist der Komplex schokoladenbraun. Ausb. infolge merklicher Ammoniaklöslichkeit nur etwa 30% d. Th.

$Ba_3[Cu(C_2C_6H_5)_3]_2$ (1145.2) Ber. Ba 35.95 Cu 11.09 C 43.17 H 2.99
Gef. Ba 35.5 Cu 11.0 C 43.92 H 3.01

¹⁰⁾ P. L. ROBINSON und K. R. STAINTHORPE, Nature [London] 153, 24 [1944].

Die magnetische Messung ergab mit abnehmender Temperatur steigenden Diamagnetismus. Eine analoge Erscheinung wurde schon beim Phenyläthynyl-Komplex von Pd^{II} beobachtet³⁾.

$$\chi_{\text{Mol}}^{280^\circ\text{K}} = -538 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{195^\circ\text{K}} = -548 \cdot 10^{-6} \quad \text{Ber. aus Inkrementen } -495 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = -710 \cdot 10^{-6}$$

2. $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3]$: 1.40 g $\text{KC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ und 0.75 g $\text{CuC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ werden in 100 ccm flüssiges Ammoniak eingetragen und 30 Min. in schwachem Sieden gehalten. Zu der gelben, filtrierten Lösung wird eine filtrierte Lösung von 1.20 g $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ in 50 ccm flüssigem Ammoniak gegeben. Nach 10min. Sieden bildet sich gelbes, kristallines $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3]$. Die Fällung wird filtriert, 3mal mit je 50 ccm flüssigem Ammoniak gewaschen und 2 Stdn. i. Hochvak. bei Raumtemperatur getrocknet. Ausb. etwa 65%. Die blaßgelben Kristalle sind ammoniak- und kaliumfrei und unter Stickstoff wochenlang haltbar.

$\text{Ba}[\text{Cu}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (503.9) Ber. Ba 27.24 Cu 12.58 Gef. Ba 27.1 Cu 12.4
