

Gerhard N. Schrauzer und Günter Kratel

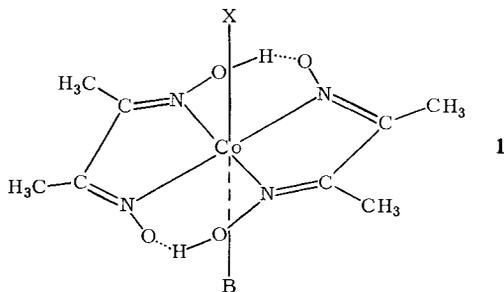
## Organometallderivate des Bis(dimethylglyoximato)-kobalts<sup>1,2)</sup>

Aus dem Department of Chemistry, The University of California, San Diego, California, und dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 6. Dezember 1968)

Darstellung und Eigenschaften von Organometallderivaten des Bis(dimethylglyoximato)-kobalts(III) der Zusammensetzung  $X-Co(D_2H_2)B$  werden mitgeteilt (D = Dianion des Dimethylglyoxims, B = verschiedene Basen, z. B. Pyridin, X = Organometallrest). In den Verbindungen mit  $X = M(C_6H_5)_3$ , mit M = Si, Ge, Sn, Pb, nimmt die thermische Beständigkeit vom Silicium- zum Bleiderivat hin zu. Die Zinn- und Bleicobaloxime ähneln in vieler Hinsicht Alkylcobaloximen mit Co—C-Bindung. Die Organozinncobaloxime zeichnen sich jedoch durch ihre Unbeständigkeit in alkalischen Medien aus. Induktiv elektronenanziehende Substituenten am Zinn stabilisieren, elektronenabgebende Gruppen labilisieren die Co—Sn-Bindung. Cobaloxime vom Typ  $Cl-Co(D_2H_2)B$  reagieren mit  $SnCl_2$  unter Bildung von  $Cl_3Sn-Co(D_2H_2)B$ . Diarylmetall-cobaloxime von Elementen der V. Hauptgruppe (Sb und Bi) werden ebenfalls beschrieben. Bei der Reaktion von Dimethylarsen(III)-chlorid mit reduzierten Cobaloxim-Derivaten bildet sich ein vermutlich polymeres  $(CH_3)_2As-Co(D_2H_2)$ . Analoge Verbindungen des Vitamins  $B_{12}$  sind aus sterischen Gründen nicht existenzfähig.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Organometallderivate von Bis(dimethylglyoximato)-kobalt(III)-Komplexen, die wir<sup>3)</sup> „Cobaloxime“ nennen, interessierte uns, ob das durch die Dioximliganden sterisch und elektronisch modifizierte Kobalt-Atom kovalente Bindungen mit Metallen zu bilden vermag. Ausgehend von den bekannten Cobaloximen vom Typ  $X-Co(D_2H_2)B$  (**1**, D = Dianion des Dimethylglyoxims,



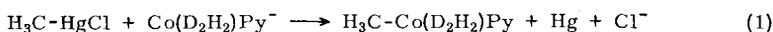
1) Aus der Dissertat. G. Kratel, Univ. München 1966.

2) Sonderdruckanforderungen an G. N. Schrauzer, Department of Chemistry, The University of California, San Diego, Revelle College, La Jolla, California, 92037, senden.

3) G. N. Schrauzer und J. Kohnle, Chem. Ber. 97, 3056 (1964).

X = Halogen, B = axiale Base, z. B. Pyridin)<sup>4)</sup> versuchten wir daher, Verbindungen zu erhalten, in denen die Gruppe X durch ein Metall oder einen Metallorganylrest ersetzt ist. Ein pyrophores, hydrolyseempfindliches Alkalimetallcobaloxim wurde bereits beschrieben<sup>3)</sup>.

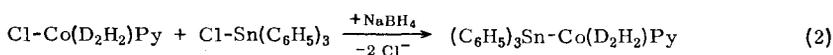
Es zeigte sich, daß auch die Metallderivate der Cobaloxime mit den Elementen der II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems mit Ausnahme des Bors vorwiegend polaren Aufbau besitzen und sich daher als nicht hydrolyseresistent erwiesen. Beim Zusatz von Salzen von Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup>, In<sup>3+</sup> oder Au<sup>+</sup> zu Lösungen von Cobaloximen unter reduzierenden Bedingungen wurden ebenfalls keine definierten Metallcobaloxime erhalten. Beim Versuch, ein Cobaloximderivat des Methylquecksilbers zu erhalten, entstand z. B. unter Hg-Abscheidung Methylcobaloxim (Gl. 1):



Versuche mit Organylhalogeniden von Metallen und Elementen der IV. und V. Hauptgruppe verliefen jedoch unter Bildung der erwarteten Verbindungen<sup>5,6)</sup>, über die im folgenden berichtet wird.

### Cobaloxime mit Kobalt-Zinn-Bindung

Bei der Reduktion von Bis(dimethylglyoximato)-kobalt(III)-Komplexen vom Typ X—Co(D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)B (= „Cobaloxime(III)“) mit NaBH<sub>4</sub> in Wasser oder Methanol bilden sich stark nucleophile Co<sup>I</sup>-Derivate („Cobaloxime(I)“), die mit zugesetztem Triphenylzinnhalogenid in guten Ausbeuten die gewünschten Triphenylstannylcobaloxime liefern. Die Reduktion kann dabei als getrennter Reaktionsschritt oder aber auch in situ vorgenommen werden. Setzt man z. B. NaBH<sub>4</sub> zu einer methanolischen Lösung von Cl—Co(D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)Py und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnCl zu, so bildet sich Triphenylstannyl(pyridin)-cobaloxim (Zers.-P. 196°) in 84proz. Ausbeute (Gl. 2):



Anstelle von Arylzinnhalogeniden wurden mit Erfolg auch Triphenylzinnacetat, -hydroxid und Triphenylzinnhydrid eingesetzt. Die letztgenannte Verbindung reagierte mit dem entstandenen Cobaloxim(I) unter Wasserstoffentwicklung. Einige nach Gl. (2) dargestellte Arylstannylcobaloxime sind in Tab. 1 wiedergegeben. Die meist orangefarbenen oder roten Verbindungen sind im wesentlichen luftstabil und in organischen Lösungsmitteln mäßig löslich, am besten noch in Methanol. Trialkylstannylcobaloxime sind fast durchweg gelb, leichter löslich und luftempfindlich (Tab. 2). Eine wesentliche Stabilisierung gegen Luftsauerstoff wird durch Substitution von einer Methylgruppe durch Chlor erzielt. So ist z. B. die Verbindung

<sup>4)</sup> L. Tschugaeff, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3498 (1907).

<sup>5)</sup> Vorläufige Mittel.: G. N. Schrauzer und G. Kratel, Angew. Chem. **77**, 130 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 146 (1965).

<sup>6)</sup> Analoge Versuche mit Diarylborhalogeniden führten zur Darstellung einer Reihe von Borcobaloximen. Inzwischen berichteten Nöth und Mitarbb. über Verbindungen dieses Typs. Vgl. G. Schmid, P. Powell und H. Nöth, Chem. Ber. **101**, 1205 (1968).

Tab. 1. Triarylstannylcobaloxime. Die Bis(dimethylglyoximato)-kobalt-Gruppe wird durch (Co) abgekürzt, Phenyl durch Ph

Nr.	Verbindung	Zers.-P.	Farbe
1	$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{N}(\text{CH}_3)_3$	189°	orange
2	$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{P}(\text{CH}_3)_3$	185–192°	gelb
3	$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{As}(\text{CH}_3)_3$	167–175°	gelborange
4	$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$	164–168°	orangerot
5	$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	145–147° (Schmp.)	goldgelb
6	$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{P}(\text{Ph})_2\text{C}_2\text{H}_5$	183° (Schmp.)	orange
7	$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{NH}_3$	135–146°	gelb
8	$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{NH}_2\text{CH}_3$	147–155°	orange
9	$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{NH}(\text{CH}_3)_2$	152–163°	orange
10	$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{NH}_2\text{NH}_2$	154–159°	gelborange
11	$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{NH}_2\text{Ph}$	180–185°	rot
12	$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{Imidazol}$	205–208°	orange
13	$(\text{Tolyl})_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{Py}$	203–205°	rot
14	$\text{Ph}_2\text{ClSn}-(\text{Co})\text{Py}$	220–230°	orange

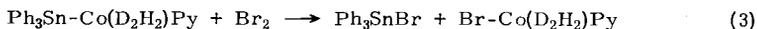
Tab. 2. Dargestellte Alkylstannylcobaloxime (Abkürzungen wie in Tab. 1)

Verbindung	Zers.-P.	Farbe
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{Py}$	165–170°	goldgelb
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{NH}_2\text{Ph}$	169–173°	gelb
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{NH}_3$	132–145°	gelb
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{Py}$	132° (Schmp.)	gelb
$(\text{CH}_3)_2\text{ClSn}-(\text{Co})\text{Py}$	162–165°	orange
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{Py}^a$	172–178°	rot

<sup>a)</sup> Derivat des Diphenylglyoxims.

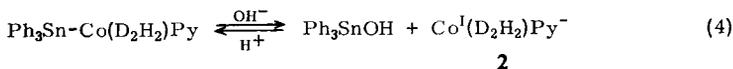
$(\text{CH}_3)_2\text{ClSn}-\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2)\text{Py}$  luftstabil, das entsprechende Trimethylstannylderivat dagegen nicht. Dies dürfte wohl eine Folge des induktiv-elektronenziehenden Effektes des Chloratoms sein, das auf diese Weise eine Erniedrigung der Elektronendichte am Zinnatom bewirkt. Es gelang nicht, das Chloratom in der letztgenannten Verbindung durch eine zweite Cobaloximgruppe zu ersetzen.

Triarylstannylcobaloxime sind gegen verdünnte, nichtoxydierende Säuren einigermaßen resistent, zersetzen sich jedoch mit konzentrierten Säuren. Die Co–Sn-Bindung wird auch durch Brom glatt und quantitativ gespalten (Gl. 3):



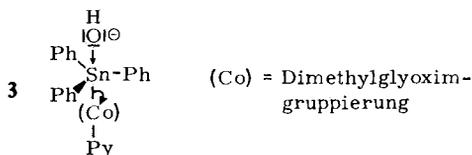
Reaktion (3) gestattet die volumetrische Bestimmung der Co–Sn-Bindung; der Äquivalenzpunkt läßt sich am Verschwinden der Farbe des Ausgangskomplexes erkennen.

Eine reduktive Spaltung der Co—Sn-Bindung erfolgt bei Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators oder durch NaBH<sub>4</sub>. Von besonderem Interesse ist das Verhalten zu alkoholischem Alkali, das die Co—Sn-Bindung in Umkehrung zur Bildungsreaktion spaltet<sup>7)</sup>:

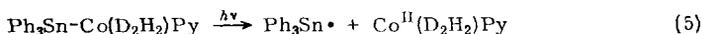


2

Beim vorsichtigen Neutralisieren der alkalischen Lösung bildet sich das Triphenylstannylcobaloxim zurück. Die Spaltung der Co—Sn-Bindung wird vermutlich durch den nucleophilen Angriff des OH<sup>-</sup>-Ions auf die Triphenylzinngruppe ausgelöst. Das Zinnatom erhöht im Übergangszustand seine Koordinationszahl von 4 auf 5 (3):

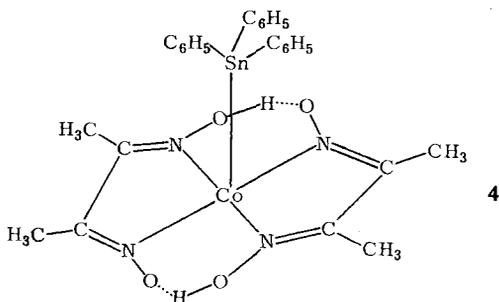


Eine homolytische Spaltung der Co—Sn-Bindung erfolgt durch Licht:



Das Triphenylstannyl-Radikal dimerisiert dabei zu Hexaphenyldistannan. Die Bildung der letztgenannten Verbindung wurde auch bei der thermischen Zersetzung beobachtet.

Stannylcobaloxime, die tiefsiedende Basen in der 6. Koordinationsstelle besitzen, verlieren diese beim Erwärmen auf 80—90° i. Vak. Das gelbe Ph<sub>3</sub>Sn—Co(D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)NH<sub>3</sub> geht so in das rote Ph<sub>3</sub>Sn—Co(D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) über, eine Verbindung (4), in der das Kobaltion vermutlich fünffach koordiniert ist:



4

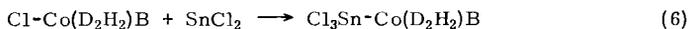
Über die Darstellung analoger Alkylcobaloxime mit der Koordinationszahl 5, z. B. von H<sub>3</sub>C—Co(D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), vgl. I. c.<sup>8)</sup>. Das Verhalten der Stannylcobaloxime ist somit kennzeichnend für hohe Kovalenz der Co—Sn-Bindung.

<sup>7)</sup> Die Komplexe werden von wässrigem Alkali schlecht benetzt und erscheinen unter diesen Bedingungen als alkalistabil<sup>5)</sup>.

<sup>8)</sup> G. N. Schrauzer und R. J. Windgassen, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3738 (1966).

### Reaktion von Cobaloximen mit Zinn(II)-chlorid

Eine Verbindung, die wahrscheinlich eine Co—Sn-Bindung enthält, entsteht bei der Reaktion von Cobaloximen(III) mit Zinn(II)-chlorid:



Mit B = Anilin wurde eine schwerlösliche, braune Verbindung erhalten, die sich aus einem HCl-haltigen Wasser-Methanol-Gemisch umkristallisieren läßt. Die Substanz ist alkaliempfindlich und zersetzt sich z. B. mit NaOH in Cobaloxim(I), Stannit und Chlorid.

### Cobaloxime mit Kobalt-Blei-Bindung

Bei der Reaktion von Triphenylbleibromid mit einem Cobaloxim(I) (hergestellt aus Cl—Co(D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)B mit NaBH<sub>4</sub>) entstehen Triphenylplumbylcobaloxime (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Pb—Co(D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)B, die in Abhängigkeit von der Basenkomponente B braun bis gelb sind (Tab. 3). Die luftstabilen Verbindungen zeigen den Zinncobaloximen ähnliche Eigenschaften, sind jedoch im Gegensatz zu diesen im wesentlichen alkalistabil.

Tab. 3. Cobaloxime mit Kobalt-Blei-Bindung, (Co) = Co(D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)

Verbindung	Zers.-P.	Farbe
Ph <sub>3</sub> Pb—(Co)Py	190—195°	braun
Ph <sub>3</sub> Pb—(Co)P(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	145—147° (Schmp.)	orange
Ph <sub>3</sub> Pb—(Co)P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	191—196°	gelb

Trimethylplumbylcobaloxime konnten nicht erhalten werden. Beim Versuch, Trimethylbleibromid mit einem Cobaloxim(I) umzusetzen, bildete sich unter Bleiabscheidung Methylcobaloxim. Das Bleialkylhalogenid verhielt sich somit ähnlich wie Methylquecksilberchlorid (Gl. 1). Mit Bleitetraalkylen setzten sich Cobaloxime(I) erwartungsgemäß nicht um.

### Cobaloxime mit Kobalt-Germanium- und Kobalt-Silicium-Bindung

Das Triphenylgermyl(pyridin)cobaloxim konnte ebenso wie die analoge Verbindung des Zinns erhalten werden, erwies sich jedoch als luftempfindlich und thermisch etwas weniger stabil. Das Triphenylsilyl(pyridin)cobaloxim ist noch weniger beständig und außerordentlich luftempfindlich. Die Darstellung eines Tritylcobaloxims gelang nicht mehr. Farben und Zersetzungspunkte der Cobaloxime mit Triphenylderivaten der Elemente der IV. Hauptgruppe sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

### Cobaloxime mit Kobalt-Wismut- und Kobalt-Antimon-Bindung

Bei der Reaktion von Diphenylwismutbromid mit dem Cobaloxim(I) aus der Umsetzung Cl—Co(D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)Py + NaBH<sub>4</sub> entsteht braunes, kristallines Diphenylbismutyl(pyridin)cobaloxim, das an der Luft längere Zeit ohne Veränderung gehandhabt werden kann. Auch die durch Umsetzen von Tetraphenyldiantimonoxid mit dem Cobaloxim(I) erhaltene Antimonverbindung ist nur mäßig luftempfindlich. In alkali-

Tab. 4. Eigenschaften von Organometallobaloximen von Elementen der IV. und V. Hauptgruppe

Verbindung	Zers.-P.	Farbe	Luftbeständigkeit
$\text{Ph}_3\text{C}-(\text{Co})\text{Py}$	—	—	nicht isolierbar
$\text{Ph}_3\text{Si}-(\text{Co})\text{Py}$	135–145°	gelb	—
$\text{Ph}_3\text{Ge}-(\text{Co})\text{Py}$	172–180°	braun	—
$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{Py}$	194–196°	rot	+
$\text{Ph}_3\text{Pb}-(\text{Co})\text{Py}$	190–195°	braun	+
$\text{Ph}_2\text{Sb}-(\text{Co})\text{Py}$	185–195°	rotbraun	(–) <sup>a)</sup>
$\text{Ph}_2\text{Bi}-(\text{Co})\text{Py}$	225–230°	braun	(+) <sup>b)</sup>

a) An Luft langsame Zersetzung.

b) An Luft über längere Zeit keine Zersetzung.

scher Lösung tritt Spaltung der Co–Bi- oder Co–Sb-Bindungen ein, ähnlich wie bei den Triarylstannylcobaloximen (Gl. 4). Bei der Reaktion von Dimethylarsen(III)-chlorid mit dem Cobaloxim(I) bildete sich ein unlösliches, vermutlich polymeres Produkt der Zusammensetzung  $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{Co}(\text{D}_2\text{H}_2)$ ; das in trockenem Zustand kupferglänzende Material zersetzt sich in alkalisch-methanolischer Suspension unter Bildung von Cobaloxim(I) und kakodylartigen Verbindungen.

### Stabilität der Metallorganylcobaloxime

Als qualitatives Kriterium für die Stabilität der Metallorganylcobaloxime werden wir im folgenden die thermische und die Beständigkeit gegen Luftsauerstoff betrachten. Läßt man alle zusätzlichen Liganden gleich, so beobachtet man eindeutig eine Zunahme der thermischen Stabilität in der Reihenfolge  $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn} \leq \text{Pb} (\approx \text{Sb} \approx \text{Bi})$ . Auch die Beständigkeit gegen Luftsauerstoff nimmt in der gleichen Weise zu.

Die Stabilitätszunahme mit steigendem Atomgewicht des Hauptgruppenmetalls wird wohl in erster Linie durch die größere Ausdehnung der hauptsächlich in Bindungswechselwirkung tretenden s- und p-Orbitale mit höherer Hauptquantenzahl verursacht. Die Zunahme des Atomradius ist jedoch sicher ebenfalls von Bedeutung und bewirkt eine Abnahme der sterischen Abstoßungseffekte, die sich insbesondere bei tertiären Alkylcobaloximen bemerkbar machen. So gelang es bis jetzt nur in wenigen Fällen, tertiäre Alkylcobaloxime darzustellen, die sich durchweg als sehr unbeständig erwiesen.

Auch die Organylkomponente am Metall beeinflußt die Stabilität. Triphenylstannyl(pyridin)cobaloxim ist stabiler als die analoge Verbindung des Trimethylzinns (Tabb. 1 und 2). Wie bereits erwähnt, bewirken elektronenanziehende Substituenten eine deutliche Bindungsstabilisierung, da sie die negative Überschußladung am Metallatom verringern. Die Stabilität der Cobaloxime gegen Luftsauerstoff hängt ebenso wie die thermische Beständigkeit von der Basenkomponente ab. Beide nehmen in der Reihenfolge  $(\text{CH}_3)_3\text{Sb} < (\text{CH}_3)_3\text{As} < (\text{CH}_3)_3\text{P} < (\text{CH}_3)_3\text{N}$  zu.

Schließlich sei noch erwähnt, daß sowohl die thermische als auch die Beständigkeit gegen Luftsauerstoff von der Dioximkomponente abhängen. So erwies sich das Trimethylstannylcobaloximderivat des Bis(diphenylglyoximato)-kobalts als luftstabil, die entsprechende Verbindung des Triphenylzinnns jedoch als luftempfindlich.

### Vergleichende Versuche mit Vitamin B<sub>12</sub>

Die große Ähnlichkeit zwischen Cobaloximen und Vitamin B<sub>12</sub>-Derivaten veranlaßte uns, auch die Darstellung von analogen Metallorganylcobalaminen zu versuchen. Es gelang uns jedoch nicht, derartige Verbindungen zu erhalten. Die axialen Positionen sind in den Corrinderivaten durch Seitenketten sterisch behindert, so daß bereits sekundäre Alkylcobalamine außerordentlich unbeständig sind. Die sterische Behinderung ist bei den stärker raumerfüllenden Triarylmallerivaten noch erheblicher. Bei der Umsetzung von Vitamin B<sub>12</sub>s mit Triphenylstannylbromid trat eine langsame Zersetzung in Vitamin B<sub>12r</sub> ein, ohne daß Hinweise auf das intermediäre Auftreten eines Triphenylstannylcobalamins gewonnen werden konnten. Analoge Versuche mit „Faktor B“, dem Vitamin B<sub>12</sub>-Derivat ohne die 5.6-Dimethyl-benzimidazolyl-Seitenkette, blieben ebenfalls ohne Erfolg.

### NMR-Spektren

Bei der Bildung der Triorganylstannylcobaloxime tritt eine Verschiebung der Signale der Phenyl- und Methylprotonen nach höherem Feld ein, die durch Basen mit starker Donatorwirkung weiter erhöht wird (Tab. 5). Die Elektronendichte am Metallorganylrest wird somit bei der Verknüpfung mit einem Cobaloximrest geringfügig erhöht, sofern nicht Substituenten vorhanden sind, die einen Teil der zusätzlichen negativen Ladung aufnehmen können. Dies ist offensichtlich der Fall in der Verbindung (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ClSn—Co(D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)Py, in der das Signal der Sn-Methylprotonen nach niederem Feld im Vergleich zum (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> verschoben ist (Tab. 5). Es ist erwähnenswert, daß auch die Dioximliganden einen Einfluß auf die chemische Verschiebung der Sn-Methylprotonen besitzen. Das Diphenylglyoxim ist ein etwas schwächerer Elektronendonator als das Dimethylglyoxim. Die Methylprotonen in der Trimethylstannylverbindung des Bis(diphenylglyoximato)-pyridin-kobalts(II) werden deshalb bei niederen Feldern als in der Verbindung mit Dimethylglyoxim-Liganden beobachtet. Eine etwas kleinere Verschiebung des Signals der Phenylprotonen tritt auch in der Gruppe der Bleiverbindungen auf. Das Signal der Dimethylglyoxim-Protonen wird in fast allen Komplexen als einzelne Resonanz beobachtet<sup>9)</sup>. In einigen Phosphinkomplexen wird es jedoch merkwürdigerweise durch eine überraschend weitreichende Wechselwirkung mit <sup>33</sup>P aufgespalten. Eine ähnliche Aufspaltung durch <sup>117</sup>Sn bzw. <sup>119</sup>Sn wurde in den Stannylcobaloximen dagegen nicht beobachtet.

Es gelang jedoch, die Kopplungskonstanten der Methylstannylprotonen mit den kernmagnetisch aktiven Zinnisotopen der Kernladungszahl 117 und 119 zu bestimmen, deren Signale symmetrisch zum scharfen Signal der Methylprotonen des <sup>118</sup>Sn liegen. Im Vergleich zum Trimethylstannylchlorid tritt in den Trimethylstannylcobaloximen eine Verringerung der Kopplungskonstanten ein, die sich durch die Zunahme der Elektronendichte an der Sn—CH<sub>3</sub>-Bindung erklärt (Tab. 5).

<sup>9)</sup> G. N. Schrauzer und R. J. Windgassen, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1999 (1966).

Tab. 5. Lage der NMR-Signale der Methyl- bzw. Phenylprotonen und Kopplungskonstanten  $^{117}\text{Sn}-\text{CH}_3$  in Komplexen des Typs  $\text{R}_n\text{M}-(\text{Co})\text{B}$  (in  $\text{CDCl}_3$ )

Verbindung	H von R (Hz) rechts (-) oder links (+) von TMS	Kopplungskonstante $^{117}\text{Sn}-\text{CH}_3$ (Hz)
$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$	-2.5	58
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{Py}$	-4	49
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{NH}_2\text{Ph}$	-5	50
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{NH}_3$	-8	49.5
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{Py}^{\text{a)}$	+19	49
$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$	+27	66
$(\text{CH}_3)_2\text{ClSn}-(\text{Co})\text{Py}$	+44	45
$\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{Br}$	+452	
$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{Py}$	+432	
$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{P}(\text{n}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$	+445	
$\text{Ph}_3\text{Sn}-(\text{Co})\text{H}_2\text{O}$	+436	
$\text{Ph}_3\text{Pb}-\text{Br}$	+452	
$\text{Ph}_3\text{Pb}-(\text{Co})\text{Py}$	+437	

a) Derivat des Diphenylglyoxims.

### Infrarotspektren

Die Infrarotspektren der Cobaloxime mit Kobalt-Metall-Bindung ähneln einander im Bereich zwischen 700 und 4000/cm weitgehend. Bandenverschiebungen werden bei der  $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung beobachtet: Die Verringerung der Elektronendichte am Kobalt-Atom hat im allgemeinen eine Frequenzerhöhung zur Folge. So liegt die  $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung im Triphenylstannyl(pyridin)cobaloxim bei 1540, im Triphenylstannyl(aquo)cobaloxim bei 1575 und im Trichlorstannyl(pyridin)cobaloxim bei 1602/cm. Die  $\text{N}-\text{O}$ -Valenzschwingung um 1240/cm ändert sich demgegenüber weniger eindeutig (Tab. 6). Die  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Valenzschwingung um 1720/cm und die meisten anderen Banden bleiben in den Verbindungen mehr oder weniger konstant. Die  $\text{C}=\text{N}$ - und  $\text{N}-\text{O}$ -Schwingungsfrequenzen einer Anzahl der Organometallcobaloxime sind in Tab. 6 wiedergegeben.

### Elektronenspektren

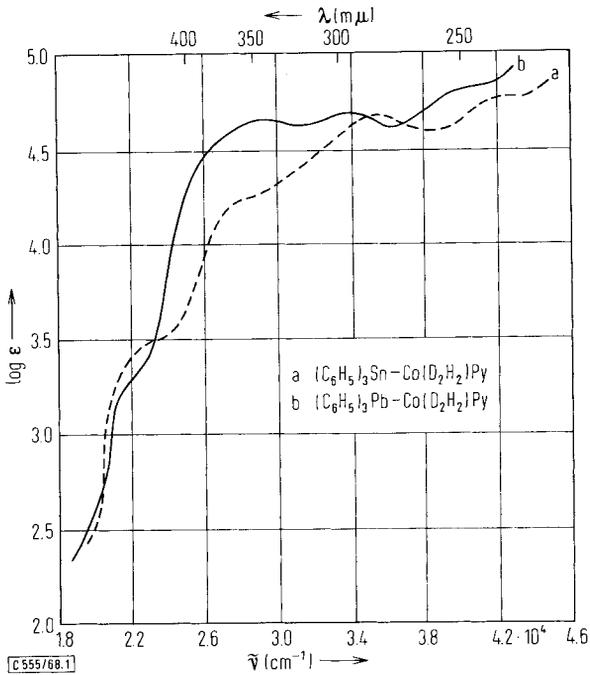
Die Absorptionsmaxima in den Elektronenspektren der Organometallcobaloxime sind in Tab. 7 wiedergegeben und in den Abbild. 1 und 2 graphisch dargestellt. Ihre Zuordnung wird durch Bandenüberlagerungen erschwert. Die erste langwellige Bande verschiebt sich in den  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Komplexen in Abhängigkeit von der  $\sigma-\pi$ -Bindungsstärke der Axialliganden, d. h. in der Reihenfolge  $\text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3 = \text{N}(\text{CH}_3)_3 > \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 > \text{P}(\text{n}-\text{C}_4\text{H}_9)_3 > \text{P}(\text{CH}_3)_3 > \text{Py}$ , nach kürzeren Wellen. Wir ordnen sie einem  $\text{d}-\sigma^*$ -Übergang zu, wobei wir mit  $\sigma^*$  die antibindende Komponente der axialen  $\text{X}-\text{Co}-\text{B}$ -Bindung bezeichnen. Eine ähnliche Bande tritt in allen Organocobaloximen mit kovalenter  $\text{Co}-\text{C}$ -Bindung auf, nicht jedoch in den Spektren der stärker polaren Halogenocobaloxime.

Tab. 6. C=N- und N-O-Schwingungsfrequenzen der Organometallcobaloxime (in KBr)

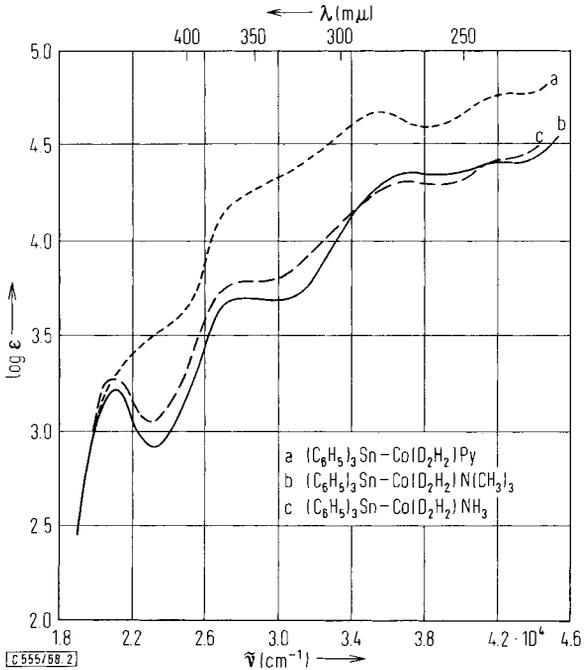
Verbindung	$\nu_{\text{C=N}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{\text{N-O}}$ (cm <sup>-1</sup> )
Ph <sub>3</sub> Ge-(Co)Py	1575	1233
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)Py	1540	1231
Ph <sub>3</sub> Pb-(Co)Py	1572	1233
Ph <sub>2</sub> Sb-(Co)Py	1563	1235
Ph <sub>2</sub> Bi-(Co)Py	1590	1241
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1553	1228
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1539	1230
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)Sb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1577	1238
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1548	1231
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1520	1226
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)PPh <sub>3</sub>	1548	1241
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)SbPh <sub>3</sub>	1550	1242
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)Imidazol	1550	1233
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)H <sub>2</sub> O	1575	1242
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)	1563	1233
Ph <sub>2</sub> ClSn-(Co)Py	1582	1247
Cl <sub>3</sub> Sn-(Co)Py	1602	1217

Tab. 7. Absorptionsmaxima in den Elektronenspektren von Organometallcobaloximen. Molare Extinktionen in Klammern

Verbindung	(Lösungsmittel)	Absorptionsmaxima in m $\mu$ (mol. Extinktion)				
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)Py	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	437 (3008)	357 (18400)	283 (49300)	235 (60200)	
Ph <sub>3</sub> Pb-(Co)Py	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	460 (2020)	338 (45200)	292 (51300)	250 (65000)	
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> OH)	478 (1860)	353 (6170)	265 (20900)	233 (27500)	
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	440 (601)	319 (12700)	243 (41600)		
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)As(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	355 (2860)	257 (28100)	222 (51680)		
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)Sb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> OH)	496 (474)	305 (12700)	258 (23300)	223 (53050)	
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)P(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	465 (300)	318 (22050)	236 (24050)	222 (31000)	
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)PPh <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	477 (1490)	320 (6390)	263 (34600)		
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)AsPh <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	370 (1080)	316 (3740)	260 (27500)		
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)SbPh <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	406 (1182)	321 (5880)	258 (27800)		
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)NH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> OH)	478 (1790)	357 (5660)	266 (22600)	237 (44250)	
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> OH)	478 (1830)	357 (5890)	271 (22350)	235 (26800)	
Ph <sub>3</sub> Sn-(Co)H <sub>2</sub> O	(CH <sub>3</sub> OH)	495 (656)	323 (7080)	258 (23700)		



Abbild. 1. Elektronenspektren von Organometallobaloximen mit verschiedenen Metallen (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (D = Dianion des Dimethylglyoxims)



Abbild. 2. Elektronenspektren von Organometallobaloximen mit veränderten Basen (a in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; b, c in CH<sub>3</sub>OH) (D = Dianion des Dimethylglyoxims)

## Beschreibung der Versuche

In der Abkürzung ( $D_2H_2$ ) bedeutet D das Dianion des Dimethylglyoxims.

*Ausgangskomplexe:* Die Komplexe vom Typ  $X-Co(D_2H_2)B$  wurden nach *Tschugaeff*<sup>4)</sup> mit einer von uns etwas modifizierten Darstellungsmethode erhalten<sup>10)</sup>. 5.0 g  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  und 5.5 g *Dimethylglyoxim* werden in 200 ccm siedendem Äthanol (95proz.) gelöst und die filtrierte Lösung auf 20° abgekühlt. Nach Zugabe der ber. Menge *Base B* wird *Luft* durch das Reaktionsgemisch hindurchgeleitet. Nach 1–2 Stdn. werden die abgeschiedenen Kristalle abfiltriert und zunächst mit Wasser, dann mit Äthanol und Äther gewaschen. Umkristallisiert wird aus Methanol/Äther. Um X zu variieren, verwendet man an Stelle von Kobaltchlorid *Kobaltacetat* und gibt vor dem Basenzusatz die ber. Menge eines Alkalisalzes der entsprechenden Säure zu. In Tab. 8 sind einige auf diese Weise dargestellte Komplexe angegeben (Schmelzpunkte fehlen, da sich alle Komplexe beim Erwärmen zersetzen).

Tab. 8. Dargestellte Komplexe vom Typ  $X-Co(D_2H_2)B$

Verbindung	Name Chloro-bis(dimethyl- glyoximato)-	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
			Ber. Gef.	C H
$Cl-Co(D_2H_2)NH_2CH_3$	-methylamin- cobalt(III)	$CoC_9H_{19}ClN_5O_4$ (356.0)	30.44 30.72	4.81 5.03
$Cl-Co(D_2H_2)NH(CH_3)_2$	-dimethylamin- cobalt(III)	$CoC_{10}H_{21}ClN_5O_4$ (370.1)	32.72 32.82	5.65 5.49
$Cl-Co(D_2H_2)NH_2C_6H_5$	-anilin- cobalt(III)	$CoC_{14}H_{21}ClN_5O_4$ (417.8)	40.23 40.61	5.03 4.87
$Cl-Co(D_2H_2)P(CH_3)_3$	-trimethylphosphin- cobalt(III)	$CoC_{11}H_{23}ClN_4O_4P$ (400.7)	32.13 32.42	5.75 5.83
$Cl-Co(D_2H_2)As(CH_3)_3$	-trimethylarsin- cobalt(III)	$CoC_{11}H_{23}AsClN_4O_4$ (444.7)	29.71 30.13	5.16 5.03
$Cl-Co(D_2H_2)Sb(CH_3)_3$	-trimethylantimon- cobalt(III)	$CoC_{11}H_{23}ClN_4O_4Sb$ (491.5)	26.82 26.71	4.69 4.81
$Cl-Co(D_2H_2)S(CH_3)_2$	-dimethylsulfid- cobalt(III)	$CoC_{10}H_{20}ClN_4O_4S$ (386.5)	31.13 31.54	5.18 5.04

### *Triphenylstannyl(pyridin)cobaloxim, ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>Sn—Co( $D_2H_2$ )Py*

a) *Aus ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>SnOH und ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>SnOAc:* Aus 2.0 g (5 mMol) *Chloro(pyridin)cobaloxim*,  $Cl-Co(D_2H_2)Py$ , und 2.0 g ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>SnOH oder 2.5 g ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>SnOAc, wie unter d) angegeben. Ausb. 2.4 g (67%), Zers.-P. 196°.

$CoC_{31}H_{34}N_5O_4Sn$  (718.3) Ber. C 51.84 H 4.77 N 9.75 Gef. C 51.62 H 4.54 N 9.63

b) *Aus ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>SnH:* 2.0 g (5 mMol)  $Cl-Co(D_2H_2)Py$  wurden in 20 ccm Methanol in einem Zweihalskolben bei Stickstoffatmosphäre unter starkem Rühren mit 1 g  $NaBH_4$  versetzt. In die blaue reduzierte Lösung wurde in Äther gelöstes *Triphenylzinnhydrid* getropft. Dabei trat Wasserstoffentwicklung auf, und es scheidet sich das rote *Cobaloxim* spontan ab. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter d). Ausb. 2.5 g (69.5%), Zers.-P. 196°.

<sup>10)</sup> G. N. Schrauzer, *Inorganic Syntheses* (Edited by W. L. Jolly), Bd. XI, S. 61–70, McGraw-Hill Book Company, New York 1968.

c) Aus *Kalium(pyridin)cobaloxim*: 4.0 g (10 mMol)  $Cl-Co(D_2H_2)Py$  wurden in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran mit einer *Na/K*-Legierung aus 0.8 g K und 0.3 g Na versetzt. Dabei wandelte sich der Ausgangskomplex in eine dunkelbraune Masse um. Nach 6 Stdn. wurden 40 g  $(C_6H_5)_3SnCl$  zugesetzt und noch weitere 2 Stdn. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte, wie unten angegeben. Ausb. 1.7 g (26%), Zers.-P. 196°. Identitätsnachweis durch Vergleich der IR-, NMR- und UV-Spektren.

d) 2.0 g (5 mMol)  $Cl-Co(D_2H_2)Py$  wurden in 20 ccm Methanol unter starkem Rühren portionsweise mit 1 g *Natriumborant* versetzt. Zu der blauen Lösung des *Cobaloxims(I)* wurden nun langsam 2.0 g (5 mMol) *Triphenylstannylchlorid* in 20 ccm Methanol hinzugegropft. An der Eintropfstelle schieden sich alsbald rote Kristalle ab, die nach beendeter Reaktion abfiltriert und mit Methanol, Äther und Petroläther gewaschen wurden. Aus Methylchlorid/Petroläther Ausb. 2.9 g (81%); Zers.-P. 196°.

$CoC_{31}H_{34}N_5O_4Sn$  (718.3) Ber. C 51.84 H 4.77 Co 8.23 N 9.75 Sn 16.52  
Gef. C 51.81 H 4.95 Co 7.85 N 9.45 Sn 16.91  
Mol.-Gew. 698 (in Benzol, Gefrierpunktserniedrigung)

e) Im *Einstufenverfahren*: 2.0 g (5 mMol)  $Cl-Co(D_2H_2)Py$  und 2.0 g (5 mMol)  $(C_6H_5)_3SnCl$  wurden in Methanol/Wasser (1:1) unter starkem Rühren mit 1 g  $NaBH_4$  portionsweise versetzt. Nach kurzer Zeit schieden sich rote Kristalle ab. Aufarbeitung und Reinigung wie oben, Ausb. 3.0 g (84%); Zers.-P. 196°.

*Darstellung weiterer Komplexe vom Typ  $Ar_3Sn-Co(Dioxim)_2B$* : Die in Tab. 9 aufgeführten Komplexe wurden nach dem *Einstufenverfahren* (Gl. 2) dargestellt (e), vorstehend). Im allgemeinen wurden 2.0 g der Ausgangskomplexe eingesetzt. Die Produkte wurden durch Zusatz von Äther oder Wasser isoliert und aus Methylchlorid/Petroläther umkristallisiert. Die Ausbeuten lagen um 55–85%.

#### *Alkylstannylcobaloxime*

a) *Trimethylstannyl(pyridin)cobaloxim*,  $(CH_3)_3Sn-Co(D_2H_2)Py$ : 2.0 g  $Cl-Co(D_2H_2)Py$  (5 mMol) wurden in 20 ccm Methanol in einer Stickstoffatmosphäre mit 1 g  $NaBH_4$  reduziert. Zur Lösung des *Cobaloxims(I)* tropfte man 1.0 g (5 mMol)  $(CH_3)_3SnCl$  in 10 ccm Methanol und in die resultierende braune Lösung anschließend ca. 50 ccm Wasser. Daraufhin wurde in Eis/Kochsalz gekühlt, wobei gelbbraune Nadeln ausfielen, und nach Filtration unter Stickstoff aus Benzol/Petroläther umkristallisiert: Goldgelbe, luftempfindliche Nadeln, Gesamtausb. 1.8 g (68%). Zers.-P. 165–170°.

$CoC_{16}H_{28}N_5O_4Sn$  (536.1) Ber. C 36.59 H 5.26 N 13.06 Gef. C 36.32 H 5.13 N 12.87

b) Nach dem gleichen Verfahren wurden die folgenden fünf Verbindungen dargestellt:

*Chlor-dimethyl-stannyl(pyridin)cobaloxim*,  $(CH_3)_2ClSn-Co(D_2H_2)Py$ : Zers.-P. 162–165°.  
 $CoC_{15}H_{25}ClN_5O_4Sn$  (552.5) Ber. C 32.58 H 4.56 N 12.67 Gef. C 32.69 H 4.43 N 12.87

*Trimethylstannyl(ammin)cobaloxim*,  $(CH_3)_3Sn-Co(D_2H_2)NH_3$ : Zers.-P. 132–145°.

$CoC_{11}H_{26}N_5O_4Sn$  (470.0) Ber. C 28.08 H 5.58 N 14.90 Gef. C 28.54 H 5.38 N 15.04

*Trimethylstannyl(anilin)cobaloxim*,  $(CH_3)_3Sn-Co(D_2H_2)NH_2C_6H_5$ : Zers.-P. 169–173°.

$CoC_{17}H_{30}N_5O_4Sn$  (546.1) Ber. C 37.38 H 5.54 N 12.83 Gef. C 37.05 H 5.21 N 12.58

*Trimethylstannyl(pyridin)diphenylcobaloxim*,  $(CH_3)_3Sn-Co(Diphenylglyoxim)_2 \cdot Py$ : Zers.-P. 172–178°.

$CoC_{33}H_{27}N_5O_4Sn$  (711.2) Ber. N 9.95 Gef. N 9.98

*Tributylstannyl(pyridin)cobaloxim*,  $(n-C_4H_9)_3Sn-Co(D_2H_2)Py$ : Schmp. 132°.

$CoC_{25}H_{46}N_5O_4Sn$  (651.2) Ber. N 10.73 Gef. N 10.62

Tab. 9. Analysen der in Tab. 1 aufgeführten Triarylstannylkomplexe (Numerierung wie in Tab. 1)

Nr.	Name -cobaloxim	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. Gef.	C	H	N
1	Triphenylstannyl- (trimethylamin)-	CoC <sub>29</sub> H <sub>38</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Sn (698.3)	49.88 49.73	5.48 5.29	8.02 7.87	
2	Triphenylstannyl- (trimethylphosphin)-	CoC <sub>29</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> PSn (715.3)	48.69 48.48	5.35 5.19	7.83 7.82	
3	Triphenylstannyl- (trimethylarsin)-	CoC <sub>29</sub> H <sub>38</sub> AsN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Sn (759.2)	43.81 43.75	5.04 4.89	7.38 7.21	
4	Triphenylstannyl- (trimethylantimon)-	CoC <sub>29</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> SbSn (806.1)	43.21 43.05	4.75 4.45	6.95 6.86	
5	Triphenylstannyl- (tributylphosphin)-	CoC <sub>38</sub> H <sub>56</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> PSn (841.5)	54.24 54.09	6.71 6.49	6.66 6.56	
6	Triphenylstannyl- (äthyl-diphenyl- phosphin)-	CoC <sub>40</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> PSn (853.4)	56.30 55.98	5.20 5.18	6.56 6.42	
7	Triphenylstannyl- (ammin)-	CoC <sub>26</sub> H <sub>32</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Sn (656.2)	47.59 47.50	4.92 4.73	10.67 10.52	
8	Triphenylstannyl- (methylamin)-	CoC <sub>27</sub> H <sub>34</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Sn (670.2)	48.38 48.45	5.11 5.07	10.45 10.34	
9	Triphenylstannyl- (dimethylamin)-	CoC <sub>28</sub> H <sub>36</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Sn (684.3)	49.15 49.01	5.30 5.22	10.24 10.35	
10	Triphenylstannyl- (hydrazin)-	CoC <sub>26</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Sn (670.2)	46.59 46.71	4.81 4.65	12.54 12.36	
11	Triphenylstannyl- (anilin)-	CoC <sub>32</sub> H <sub>36</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Sn (732.2)	52.49 52.36	4.95 4.89	9.56 9.38	
12	Triphenylstannyl- (imidazol)-	CoC <sub>29</sub> H <sub>36</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Sn (707.3)	49.24 49.30	4.71 4.52	11.88 11.99	
13	Tri- <i>p</i> -tolyl-stannyl- (pyridin)-	CoC <sub>34</sub> H <sub>40</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Sn (760.4)	53.71 53.35	5.30 5.52	9.21 9.01	
14	Chlor-diphenyl-stannyl- (pyridin)-	CoC <sub>51</sub> H <sub>42</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Sn (966.6)	63.31 62.98	4.38 4.31	7.24 7.08	

*Triphenylstannylcobaloxim* (4): 3.27 g (5 mMol) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sn—Co(D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)NH<sub>3</sub> wurden in einem Schlenk-Rohr i. Hochvak. 5 Stdn. auf 80—90° erhitzt. Die anfänglich gelbe Substanz wurde langsam rot. In der Kühlfalle ließ sich Ammoniak nachweisen; die Gewichtsabnahme betrug 188 mg, was der vollständigen Abspaltung von Ammoniak entspricht.

CoC<sub>26</sub>H<sub>29</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Sn (639.2) Ber. C 48.86 H 4.57 N 8.77 Gef. C 48.73 H 4.39 N 8.49

*Reaktion von Triphenylstannylcobaloxim* (4) mit Basen: 0.80 g (1.25 mMol) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sn—Co(D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) in 5 ccm Benzol wurden mit benzol. Lösungen der Basen *Triphenylphosphin*, *Triphenylarsin*, *Triphenylantimon* oder direkt mit H<sub>2</sub>O versetzt. Es schied sich rasch Kristalle der Basenaddukte ab, die mit Methanol und Benzol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wurden. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sn—Co(D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)H<sub>2</sub>O kann auch aus *Diaquocobaloxim*, Co(D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)·2H<sub>2</sub>O, nach Reduktion mit NaBH<sub>4</sub> und darauffolgender Umsetzung mit (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnCl erhalten werden.

*Triphenylstannyl(triphenylphosphin)cobaloxim*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sn—Co(D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>: Schmp. 180°.

CoC<sub>44</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>PSn (901.5) Ber. C 58.62 H 4.92 N 6.21 Gef. C 58.54 H 4.75 N 6.18

*Triphenylstannyl(triphenylarsin)cobaloxim*,  $(C_6H_5)_3Sn-Co(D_2H_2)As(C_6H_5)_3$ : Schmp. 178°.  $CoC_{44}H_{44}AsN_4O_4Sn$  (944.4) Ber. C 55.96 H 4.69 N 5.93 Gef. C 55.62 H 4.54 N 6.23

*Triphenylstannyl(triphenylantimon)cobaloxim*,  $(C_6H_5)_3Sn-Co(D_2H_2)Sb(C_6H_5)_3$ : Schmp. 190°.

$CoC_{44}H_{44}N_4O_4SbSn$  (992.3) Ber. C 53.26 H 4.47 N 5.62 Gef. C 52.89 H 4.37 N 5.79

*Triphenylstannyl(aquo)cobaloxim*,  $(C_6H_5)_3Sn-Co(D_2H_2) \cdot H_2O$ : Zers.-P. 179–185°.

$CoC_{26}H_{31}N_4O_5Sn$  (657.2) Ber. C 47.51 H 4.75 N 8.52 Gef. C 47.85 H 4.56 N 8.48

*Reaktion von Cobaloximen mit Zinn(II)-chlorid*: 2.0 g (5 mMol)  $Cl-Co(D_2H_2)Py$  bzw.  $Cl-Co(D_2H_2)NH_2C_6H_5$  wurden in je 50 ccm Methanol mit 1.2 g  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  auf 50° erwärmt. Es bildete sich eine schwerlösliche, gelbe bzw. eine braune Substanz. Die letztgenannte ließ sich aus HCl-haltigem Methanol/Wasser (~1:1) umkristallisieren.

*Trichlorstannyl(anilin)cobaloxim*,  $Cl_3Sn-Co(D_2H_2)NH_2C_6H_5$ : Zers.-P. 152°.

$CoC_{13}H_{19}Cl_3N_5O_4Sn$  (593.3) Ber. C 26.31 H 3.23 N 11.81 Gef. C 26.24 H 3.05 N 11.52

*Reaktion von Triorganylstannylcobaloximen mit Alkali*: Alle bisher dargestellten *Triorganylstannylcobaloxime* reagierten in methanolischer Lösung auf Zusatz von  $NaOH$  unter Bildung eines *Cobaloxims(I)* (entsprechend 2), das an seiner charakteristischen Farbe, Sauerstoffempfindlichkeit und Reaktion mit Methyljodid erkannt wurde.

Ließ man *Sauerstoff* auf alkalische Lösungen der *Triarylstannylcobaloxime* einwirken, so konnte unter den Reaktionsprodukten neben *Cobaloximen(III)* auch *Triarylzinnhydroxid* nachgewiesen werden<sup>11)</sup>. Bei vorsichtigem Zusatz von verd. methanol.  $HCl$ -Lösung entfärbten sich alkalische Lösungen von Triarylstannylcobaloximen, und es bildeten sich die Ausgangsverbindungen mit 70–87% Ausb. zurück.

*Darstellung von Triphenylplumbylcobaloximen*,  $(C_6H_5)_3Pb-Co(D_2H_2)B$ : 2.0 g (5 mMol)  $Cl-Co(D_2H_2)Py$  oder die entsprechende Menge  $Cl-Co(D_2H_2)B$  wurden in Methanol mit 1 g  $NaBH_4$  reduziert. *Triphenylbleibromid*, in Äther gelöst, wurde daraufhin langsam zur Lösung des reduzierten Cobaloxims getropft. Dabei muß Sorge getragen werden, daß die Reaktion nicht zu heftig verläuft, da sonst Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Blei erfolgen kann. Schon nach kurzer Zeit schieden sich gelbbraune Kristalle ab, die durch Zusatz von Wasser quantitativ ausgefällt und aus Methylenchlorid/Petroläther umkristallisiert wurden.

*Triphenylplumbyl(pyridin)cobaloxim*,  $(C_6H_5)_3Pb-Co(D_2H_2)Py$ : Zers.-P. 190–195°.

$CoC_{31}H_{51}N_5O_4Pb$  (806.8) Ber. C 46.15 H 4.25 Pb 25.61 Gef. C 46.34 H 4.33 Pb 25.20  
Mol.-Gew. 795 (in Benzol, Gefrierpunktserniedrigung)

*Triphenylplumbyl(tributylphosphin)cobaloxim*,  $(C_6H_5)_3Pb-Co(D_2H_2)P(n-C_4H_9)_3$ : Schmp. 145–147°.

$CoC_{38}H_{56}N_4O_4PPb$  (930.0) Ber. C 49.08 H 6.07 N 6.03 Gef. C 49.19 H 6.32 N 6.21

*Triphenylplumbyl(trimethylphosphin)cobaloxim*,  $(C_6H_5)_3Pb-Co(D_2H_2)P(CH_3)_3$ : Zers.-P. 191–196°.

$CoC_{29}H_{38}N_4O_4PPb$  (803.8) Ber. C 43.33 H 4.79 N 6.97 Gef. C 43.08 H 4.58 N 6.75

*Reaktion von Cobaloximen mit  $(CH_3)_3PbBr$* : 1.7 g (5 mMol)  $(CH_3)_3PbBr$ , in Äther gelöst, wurden langsam zu einer mit 1 g  $NaBH_4$  reduzierten methanol. Lösung von  $Cl-Co(D_2H_2)Py$  (2.0 g, 5 mMol) getropft. Es schied sich sofort elementares Blei ab, und die Lösung wurde

<sup>11)</sup> Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der IR-Spektren mit authent. Präparaten von Hydroxy(pyridin)cobaloxim(III) und Triphenylzinnhydroxid.

braun. Nach beendeter Reaktion wurde abfiltriert und die Lösung i. Vak. eingengt. Nach Zugabe von Äther schieden sich gelbe Kristalle ab, die anschließend zweimal aus Methylenchlorid/Petroläther umkristallisiert wurden. Zers.-P. 228°. Das NMR-Spektrum zeigte ein Verhältnis der Methylprotonen wie 1 : 4, was einer Methylgruppe am Kobalt und vier Methylgruppen der beiden Dimethylglyoxim-Liganden entspricht. Die gleiche Verbindung wurde erhalten, als reduziertes *Chloro(pyridin)cobaloxim* mit  $CH_3HgCH_3$  umgesetzt wurde. Die Verbindung erwies sich als identisch mit  $CH_3Co(D_2H_2)Py$ , das auch auf anderem Wege dargestellt wurde.

$CoC_{14}H_{22}N_5O_4$  (383.3) Ber. C 43.87 H 5.79 N 18.27 Gef. C 43.68 H 5.81 N 18.41

*Triphenylgermyl(pyridin)cobaloxim*,  $(C_6H_5)_3Ge-Co(D_2H_2)Py$ : In einem Schlenk-Rohr wurden zu einer Lösung von 2.0 g (5 mMol)  $Cl-Co(D_2H_2)Py$  in 20 ccm Methanol, die unter  $N_2$  mit 1 g  $NaBH_4$  reduziert wurden, 1.7 g (5 mMol) in 5 ccm Äther gelöstes  $(C_6H_5)_3GeCl$  getropft. Es schieden sich braune Kristalle ab, die auf einer Fritte unter Stickstoffschutz abgesaugt und mit stickstoffgesättigtem Methanol gewaschen wurden. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Methylenchlorid/Petroläther unter Stickstoff Ausb. 2.7 g (81%), Zers.-P. 172–180°.

$CoC_{31}H_{34}GeN_5O_4$  (672.2) Ber. C 55.30 H 5.09 N 10.42 Gef. C 55.29 H 5.23 N 10.25

*Triphenylsilyl(pyridin)cobaloxim*,  $(C_6H_5)_3Si-Co(D_2H_2)Py$ : Darstellung wie vorstehend. Gelbe, außerordentlich luftempfindliche Kristalle, Ausb. (aus 2.0 g  $Cl-Co(D_2H_2)Py$ ) 1.3 g (42%), Zers.-P. 132–145°.

$CoC_{31}H_{34}N_5O_4Si$  (627.7) Ber. C 59.32 H 5.46 N 11.16 Si 4.47  
Gef. C 59.08 H 5.17 N 10.82 Si 4.08

*Diphenylstibyl(pyridin)cobaloxim*,  $(C_6H_5)_2Sb-Co(D_2H_2)Py$  und *Diphenylbismutyl(pyridin)cobaloxim*,  $(C_6H_5)_2Bi-Co(D_2H_2)Py$ : Aus *Tetraphenyldiantimonoxid* bzw. *Diphenylwismutbromid* analog  $(C_6H_5)_3Ge-Co(D_2H_2)Py$ . Beide Verbindungen zersetzen sich mit Laugen.  $(C_6H_5)_2Sb-Co(D_2H_2)Py$ : Zers.-P. 185–195°.

$CoC_{25}H_{29}N_5O_4Sb$  (644.2) Ber. C 46.62 H 4.54 N 10.87 Co 9.14  
Gef. C 46.60 H 4.73 N 10.78 Co 9.10

$(C_6H_5)_2Bi-Co(D_2H_2)Py$ : Zers.-P. 225–230°.

$CoC_{25}H_{29}BiN_5O_4$  (731.5) Ber. C 41.05 H 4.00 N 9.57 Co 8.06  
Gef. C 41.21 H 3.98 N 9.54 Co 7.89

(*Polymeres?*) *Dimethylarsinocobaloxim*,  $(CH_3)_2AsCo(D_2H_2)$ : Reduziertes  $Cl-Co(D_2H_2)Py$  wurde in Methanol mit einem geringen stöchiometrischen Überschuss an  $(CH_3)_2AsCl$  versetzt. Es fiel ein rotbrauner Körper aus, der mit Methanol und Wasser, Aceton sowie schließlich mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde. Das trockne Material sieht Kupferpulver täuschend ähnlich.

$CoC_{10}H_{20}AsN_4O_4$  (394.2)<sub>x</sub> Ber. C 30.41 H 5.36 Gef. C 31.50 H 5.73

Setzt man zu einer Suspension der Substanz in Methanol konz. *Natronlauge* zu, so tritt nach einigen Sek. eine heftige Zersetzung unter Blaufärbung (Bildung von *Cobaloxim(I)*) und Entwicklung eines übelriechenden Gases (vermutlich *Kakodyloxid*) auf.

*Thermische Zersetzung von Triphenylstannyl(pyridin)cobaloxim*: 2.0 g  $(C_6H_5)_3Sn-Co(D_2H_2)Py$  wurden in einem Schlenk-Rohr 5 Stdn. i. Hochvak. auf 170° erhitzt. Es trat dabei eine langsame Verfärbung über Rot und Braun nach Schwarz ein. Als flüssiges Zersetzungsprodukt wurde *Pyridin* nachgewiesen (Geruch). Ein in großen, farblosen Kristallen anfallendes Sublimat wurde als *Hexaphenyldistannan* identifiziert (Schmp. 232°, Misch-Schmp. ohne Depression).

*Reaktion von Triaryl- und Trialkylstannylcobaloximen mit Brom:* 227.9 mg (0.452 mMol)  $(CH_3)_3Sn-Co(D_2H_2)Py$  wurden unter Stickstoff in 30 ccm  $CCl_4$  gelöst. Die rote Lösung wurde mit 4 ccm einer 0.45 n Lösung von  $Br_2$  in  $CCl_4$  versetzt. Dabei trat augenblicklich Braunfärbung unter Abscheidung von  $Br-Co(D_2H_2)Py$  auf. Die Zurücktitration des überschüss. Broms mit KJ und 0.1 n  $Na_2S_2O_3$ -Lösung ergab einen Verbrauch von 8.9 ccm, was genau 0.455 mMol  $Br_2$  entspricht. Zur Spaltung der Co-Sn-Bindung ist somit gemäß Gl. (3) 1 Mol  $Br_2$  erforderlich. Ein ähnlicher Versuch mit  $(C_6H_5)_3Sn-Co(D_2H_2)Py$ , in dem jedoch direkt mit Bromlösung titriert wurde, ergab das gleiche Resultat. Das bei der Reaktion entstehende  $Br-Co(D_2H_2)Py$  wurde abfiltriert und erwies sich mit einem authent. Präparat identisch (Vergleich der IR-Spektren).

*Photolyse von  $Ph_3Sn-Co(D_2H_2)Py$ :* 1 g der Verbindung wurde in 20 ccm Methanol suspendiert und unter Luftausschluß 48 Std. lang mit dem Licht einer 300 W-Wolfram-Lampe bestrahlt. Dabei trat Zersetzung in Cobaloxim(II) ein (identifiziert durch dessen Sauerstoffempfindlichkeit), während ein weiteres Photolyseprodukt als Hexaphenylstannan (durch Sublimation der zur Trockne gebrachten alkohol. Lösung und Schmelzpunktsbestimmung des Sublimates) identifiziert wurde.

[555/68]