

Reinhard Nast und Wulf-Heiner Lepel

Stabile Addukte von Kupfer(I)-acetylacetonat

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 25. März 1969)

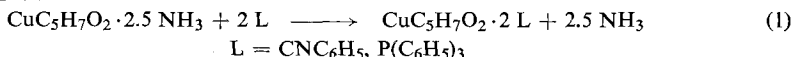
Durch Umsetzung des labilen Ammoniakats von Kupfer(I)-acetylacetonat $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 2.5 \text{NH}_3$ mit Phenylisocyanid, Triphenylphosphin bzw. 1.2-Bis-diphenylphosphino-äthan konnten die stabilen Komplexe $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 2 \text{CNC}_6\text{H}_5$, $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-[\text{CH}_2]_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ als praktisch farblose, diamagnetische Substanzen erhalten werden. Die IR-Spektren dieser monomeren Nichtelektrolyte werden diskutiert. — Die Reaktion des $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 2.5 \text{NH}_3$ mit 1.10-Phenanthrolin (phen) hingegen führt zu dem rotvioioletten, kristallinen, diamagnetischen $[\text{Cu phen}_2]\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$. Die salzartige Struktur dieses Acetylacetonats ergibt sich aus Leitfähigkeitsmessungen sowie aus den Absorptionsspektren im IR- und sichtbaren Bereich.

Vor einigen Jahren wurde gezeigt, daß Kupfer(I)-acetylacetonat sofort zu Kupfer und Kupfer(II)-acetylacetonat disproportioniert, jedoch durch Koordination von Ammoniak als $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 2.5 \text{NH}_3$ stabilisiert werden kann¹⁾.

Da auch dieses Ammoniakat leicht unter NH_3 -Abgabe und Disproportionierung zerfällt, wurde eine Stabilisierung des Kupfer(I)-acetylacetonats durch Anlagerung von Liganden mit starker π -Elektronenacceptorwirkung versucht. Dieses gelingt mit Triphenylphosphin, Phenylisocyanid sowie mit den koordinativ zweizähligen Liganden 1.2-Bis-diphenylphosphino-äthan und 1.10-Phenanthrolin.

1. Darstellung und Eigenschaften von $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 2 \text{CNC}_6\text{H}_5$ und $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

Beim Versetzen einer Suspension von $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 2.5 \text{NH}_3$ in fl. NH_3 mit Phenylisocyanid bzw. einer ätherischen Lösung von Triphenylphosphin werden nach Gleichung (1)



das blaßgelbe $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 2 \text{CNC}_6\text{H}_5$ bzw. das farblose $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ gebildet. Beide Verbindungen sind erwartungsgemäß diamagnetisch und als monomere Nichtelektrolyte in Benzol löslich. Die thermische Stabilität der Komplexe ist wesentlich größer als die des Ammoniakats, so daß sie in trockener N_2 -Atmosphäre unbegrenzt haltbar sind. An der Luft werden die Verbindungen, besonders der Isocyanidkomplex, zu schwarzen bzw. grünen Produkten oxydiert.

Lösungen von $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in Benzol oder Chloroform absorbieren reproduzierbar 0.25 Mol O_2 pro g-Atom Cu^{I} innerhalb von 5 bis 8 Stunden unter Bildung dunkelgrüner Lösungen. Unter der Annahme einer Reduktion von $\text{O}_2 + 4e^- \rightarrow 2 \text{O}_2^-$ entspricht dies einer

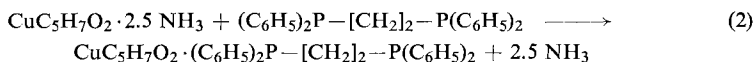
¹⁾ R. Nast, R. Mohr und C. Schultze, Chem. Ber. 96, 2127 (1963).

quantitativen Oxydation von $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$. Aus der gebildeten grünen Lösung, die wenigstens zwei verschiedene Kupfer(II)-Verbindungen enthält, konnte zu ca. 12% Kupfer(II)-acetylacetonat isoliert werden.

2. Darstellung und Eigenschaften von

$\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$

Eine Suspension von $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 2.5 \text{NH}_3$ in fl. NH_3 wird mit einer Lösung von 1.2-Bis-diphenylphosphino-äthan in absolutem Tetrahydrofuran nach Gleichung (2)



umgesetzt. Aus der zunächst gebildeten Lösung fällt der schwach gelblichgrüne Komplex aus. Die diamagnetische Verbindung liegt in 1.2-Dibrom-äthan als monomeres Nichtelektrolyt vor. Sie ist sowohl im festen als auch im gelösten Zustand luftbeständig.

Einen anderen Verlauf nimmt die Umsetzung einer Suspension von $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 2.5 \text{NH}_3$ mit 1.10-Phenanthrolin (phen). Aus der hierbei erhaltenen dunkelroten Lösung fällt ein kristallines, rotviolettes, diamagnetisches Produkt der Zusammensetzung $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 2 \text{phen}$ aus. Dessen rotviolette Lösung in *N*-Methyl-pyrrolidon-(2) zeigt Äquivalentleitfähigkeiten in der gleichen Größenordnung wie die von $[\text{Cu phen}_2]\text{ClO}_4^{2)}$ und die des salzartigen Kalium-acetylacetonats.

Das für die Leitfähigkeitsmessungen verwendete Kalium-acetylacetonat wurde, abweichend von den Literaturangaben³⁾, durch Umsetzung von KNH_2 mit Acetylaceton in fl. NH_3 in praktisch quantitativer Ausbeute analysenrein dargestellt.

Demnach liegt hier ein nach Gleichung (3)



gebildetes salzartiges Kupfer(I)-acetylacetonat vor, in dem das Acetylacetonat-Anion als Chelatligand durch *o*-Phenanthrolin verdrängt wurde unter Bildung des violetten $[\text{Cu phen}_2]^{+}$ -Ions. Letzteres konnte spektroskopisch nachgewiesen werden: Eine Lösung von $[\text{Cu phen}_2]\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ in *N*-Methyl-pyrrolidon ($c = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zeigt die gleiche charge transfer-Bande bei $\lambda_{\text{max}} 442 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon 3.48$) wie $[\text{Cu phen}_2]\text{ClO}_4$ im gleichen Solvens bei gleicher Konzentration ($\lambda_{\text{max}} 442 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon 3.52$).

3. IR-Spektren der Komplexe

Die als CsJ-Preßlinge im CsJ-Bereich aufgenommenen IR-Spektren enthalten neben den praktisch unveränderten Frequenzen der addierten Liganden alle dem Acetylacetonat zugehörigen Absorptionen. Insoweit eine Zuordnung nach *Nakamoto*⁴⁾ möglich ist, sind vor allem letztere in der Tab. zusammengestellt und mit den Frequenzen des tetraedrisch gebauten Zink(II)-acetylacetonats verglichen. Aus den Spektren läßt sich keine zwingende Bestätigung der für diese Komplexe zu erwartenden pseudotetraedrischen Struktur entnehmen. Lediglich das Auftreten von zwei $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ -Frequenzen im Isocyanidkomplex stimmt mit einer C_{2v} -Symmetrie überein.

²⁾ Dargestellt nach *R. T. Pflaum* und *W. W. Brandt*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2019 (1955).

³⁾ *L. F. Hatch* und *G. Sutherland*, *J. org. Chemistry* **13**, 249 (1948).

⁴⁾ *K. Nakamoto*, „Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds“, John Wiley and Sons, Inc., New York-London 1963, und die dort zit. Lit.

Das IR-Spektrum von $[\text{Cu phen}_2]\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ enthält praktisch unverändert alle Absorptionsbanden von $[\text{Cu phen}_2]\text{ClO}_4$ neben den Banden des Acetylacetonat-Anions, von denen die Frequenzen bei 943 bzw. 1284/cm nach *Nakamoto*⁴⁾ einer

IR-Absorptionsbanden (cm^{-1}) von $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (I),
 $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-[\text{CH}_2]_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (II), $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 2 \text{CNC}_6\text{H}_5$ (III)
 und $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (IV)

	I	II	III	IV
$\nu(\text{C} \cdots \text{C})$	1592	1588	1600	1592
$\nu(\text{C} \cdots \text{O})$	1507	1503	1535	1592
$\nu(\text{C} \cdots \text{C}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$	1242	1236	1222	1264
$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C} \cdots \text{O})$	913	910	915	927
Ringdef. $+ \nu(\text{M}-\text{O})$	685	689	695	666
$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{M}-\text{O})$	642	645	635	651
π	616	612	616	559
$\nu(\text{M}-\text{O})$	439	443	450	422
νCN			2150	
			2120 sh	

$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C} \cdots \text{O})$ bzw. einer $\nu(\text{C} \cdots \text{C}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$ -Schwingung zugeordnet werden können. Eine Bande, die einer Cu-O-Bindung eines Acetylacetonat-Liganden zugeordnet werden könnte, tritt erwartungsgemäß nicht auf.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie* sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen.

Beschreibung der Versuche

IR-Spektren: CsJ-Preßlinge, Perkin-Elmer-Gitterspektrograph Modell 337.

Alle Umsetzungen wurden in einer geschlossenen Apparatur unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Das als Ausgangsmaterial verwendete $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 2.5 \text{NH}_3$ ¹⁾ wurde nach Waschen mit fl. NH_3 unmittelbar als Suspension umgesetzt.

1. *Bis(triphenylphosphin)-kupfer(I)-acetylacetonat*, $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$: Das aus 10.4 mMol *CuJ* und 12.7 mMol *Acetylaceton* erhaltene $\text{CuC}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 2.5 \text{NH}_3$ wurde in 50 ccm fl. NH_3 suspendiert und mit einer filtrierten Lösung von 5.5 g (21.0 mMol) *Triphenylphosphin* in einem Gemisch von 60 ccm peroxidfreiem Äther und 15 ccm fl. NH_3 versetzt. Die Suspension wurde 20 Stdn. bei -34° im Sieden gehalten, wobei von Zeit zu Zeit die entstandenen NH_3 -Verluste durch erneutes Aufkondensieren ergänzt wurden. Nach Filtrieren wurde der farblose, feinkristalline Niederschlag dreimal mit je 25 ccm fl. NH_3 gewaschen und 6 Stdn. bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet. Ausb., bezogen auf eingesetztes *CuJ*, 65%. Schmp. $182-184^\circ$ (unkorr.) (Zers.). In Wasser, Äthanol, Äther und Petroläther ist die Verbindung unlöslich, in Benzol, Dioxan, Chloroform, 1.2-Dibrom-äthan und Tetrachlorkohlenstoff dagegen leicht löslich.

$\text{CuC}_{41}\text{H}_{37}\text{O}_2\text{P}_2$ (687.2) Ber. Cu 9.24 C 71.66 H 5.43 P 9.01

Gef. Cu 9.1 C 71.36 H 5.41 P 8.6

Mol.-Gew. 642 (kryoskop. in Benzol)

$\chi_{\text{Mol}} = -379 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ (ber. aus Inkrementen: $-383.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$).

Eine Lösung von 645.0 mg (0.939 mMol) $CuC_5H_7O_2 \cdot 2P(C_6H_5)_3$ in 50 ccm Benzol absorbierte im Verlauf von 6–8 Stdn. 5.38 ccm (0°, 760 mm) O_2 entsprechend 0.240 mMol = 0.960 mVal. Hierbei fielen nach Abkühlen auf +10° aus der dunkelgrünen Lösung blaue Kristalle, die durch Analyse und Eigenschaften als *Kupfer(II)-acetylacetonat* identifiziert wurden. Aus dem noch immer dunkelgrünen Filtrat ließ sich mit Petroläther eine schwach grüne, paramagnetische, feuchtigkeitsempfindliche Substanz ausfällen, die praktisch die gleiche Zusammensetzung wie das Ausgangsprodukt besaß, jedoch im Gegensatz zu diesem mit dunkelgrüner Farbe in Benzol löslich war.

2. (*1,2-Bis-diphenylphosphino-äthan*)-kupfer(I)-acetylacetonat, $CuC_5H_7O_2 \cdot (C_6H_5)_2P-CH_2-CH_2-P(C_6H_5)_2$: Das aus 16.0 mMol *CuJ* dargestellte $CuC_5H_7O_2 \cdot 2.5NH_3$ wurde in 70 ccm fl. NH_3 suspendiert und mit einer filtrierten Lösung von 6.0 g (15.0 mMol) *1,2-Bis-diphenylphosphino-äthan* in 70 ccm Äther oder THF versetzt. Nach 20stdg. Sieden unter den oben beschriebenen Bedingungen wurde der schwachgelbe, kristalline Niederschlag filtriert, zweimal mit je 30 ccm fl. NH_3 gewaschen und 6 Stdn. i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet. Ausb., bezogen auf eingesetztes *CuJ*, 65%.

Der hydrophobe, luftbeständige Komplex zersetzt sich oberhalb 250° unter Braunfärbung. Die Verbindung ist in Äthanol, Äther, Aceton, Petroläther und Benzol unlöslich, in Dioxan, Chloroform, 1,2-Dibrom-äthan und Tetrachlorkohlenstoff dagegen löslich.

$CuC_{31}H_{31}O_2P_2$ (561.1) Ber. Cu 11.32 C 66.36 H 5.57 P 11.04
 Gef. Cu 10.6 C 66.43 H 5.65 P 10.5
 Mol.-Gew. 568 (kryoskop. in 1,2-Dibrom-äthan)

$\chi_{Mol} = -290 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ (ber. $-297.7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$).

3. *Bis(phenylisocyanid)-kupfer(I)-acetylacetonat*, $CuC_5H_7O_2 \cdot 2CNC_6H_5$: Das aus 9.5 mMol *CuJ* erhaltene, noch ammoniakfeuchte, feste $CuC_5H_7O_2 \cdot 2.5NH_3$ wurde bei Raumtemp. unter Rühren mit einer Lösung von 2.7 ccm (25 mMol) *Phenylisocyanid* in 50 ccm Tetrahydrofuran versetzt. Die sich allmählich bildende klare rote Lösung wurde i. Vak. auf 10 ccm eingengt, das hierbei ausfallende schwachgelbe, kristalline Produkt abfiltriert und nach dreimaligem Waschen mit je 10 ccm Äther 2 Stdn. i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet. Ausb., bezogen auf eingesetztes *CuJ*, 40%.

Die luftempfindliche Substanz (Schwarzfärbung) ist unter Stickstoff unbegrenzt haltbar. Sie sintert bei 107° unter Abgabe von Phenylisocyanid und schmilzt bei 132°. In Aceton, THF, Benzol, Pyridin und Halogenkohlenwasserstoffen ist sie löslich.

$CuC_{19}H_{17}N_2O_2$ (368.9) Ber. Cu 17.22 C 61.86 H 4.65 N 7.60
 Gef. Cu 17.5 C 62.04 H 4.81 N 8.09
 Mol.-Gew. 331 (kryoskop. in Benzol)

$\chi_{Mol} = -92.0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ (ber. $-185.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$).

4. *Bis(1,10-phenanthrolin)-kupfer(I)-acetylacetonat*, $[Cu(C_{12}H_8N_2)_2]C_5H_7O_2$: Das aus 2.6 mMol *CuJ* erhaltene, noch ammoniakfeuchte $CuC_5H_7O_2 \cdot 2.5NH_3$ wurde mit einer filtrierten Lösung von 1.0 g (5.6 mMol) *1,10-Phenanthrolin* in 150 ccm fl. NH_3 versetzt und die Suspension 4 Tage unter Regeneration des verdampfenden NH_3 im Sieden gehalten, wobei das $CuC_5H_7O_2 \cdot 2.5NH_3$ allmählich mit roter Farbe in Lösung ging, aus der sich schließlich dunkelrote Kristalle abzuscheiden begannen. Anschließend wurde 3 Stdn. auf -78° gekühlt und die nunmehr gelbe Mutterlauge bei dieser Temp. von den rotvioioletten Kristallen abfiltriert. Die Fällung wurde in der gleichen Weise aus 150 ccm fl. NH_3 umkristallisiert und nach Filtrieren 1 Stde. bei 80° i. Hochvak. getrocknet. Ausb., bezogen auf eingesetztes *CuJ*, 50%.

Die luftempfindliche Substanz (Blauschwarzfärbung) ist unter Stickstoff mehrere Wochen beständig. In Kohlenwasserstoffen ist sie unlöslich, in Halogenkohlenwasserstoffen schwer, in Dioxan, THF, Äthanol und *N*-Methyl-pyrrolidon leicht löslich.

$\text{CuC}_{29}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_2$ (523.1) Ber. Cu 12.15 C 66.59 H 4.43 N 10.71

Gef. Cu 12.5 C 66.89 H 4.36 N 10.93

$\chi_{\text{Mol}} = -654.9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\text{Mol}^{-1}$ (ber. $-298 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\text{Mol}^{-1}$).

Äquivalentleitfähigkeit ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2$) in *N*-Methyl-pyrrolidon (20°): $\Lambda_{40300} = 16.8$. (Unter gleichen Bedingungen im gleichen Lösungsmittel gemessen für $[\text{Cu phen}_2]\text{ClO}_4$ $\Lambda_{18600} = 24.2$ und $\text{KC}_5\text{H}_7\text{O}_2$ $\Lambda_{17200} = 20.9$.)

5. *Kalium-acetylacetonat*, $\text{KC}_5\text{H}_7\text{O}_2$: Zu einer Lösung von 5 ccm (48.6 mMol) *Acetylaceton* in 150 ccm fl. NH_3 wurde eine aus 2.2 g (56.2 mg-Atom) *Kalium* frisch bereitete Lösung von KNH_2 in 40 ccm fl. NH_3 hinzufiltriert. Nach 1 stdg. Erwärmen auf die Siedetemp. des fl. NH_3 und anschließendem Kühlen auf -78° konnten 5 g $\text{KC}_5\text{H}_7\text{O}_2$ in Form millimeterlanger farbloser Nadeln erhalten werden.

$\text{KC}_5\text{H}_7\text{O}_2$ (138.2) Ber. K 28.29 Gef. K 28.1

[116/69]