

Alkynylverbindungen von Übergangsmetallen, XXX<sup>1)</sup>**Hexaalkynylcobaltate(II)**

Reinhard Nast\* und Kurt Fock

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
D-2000 Hamburg 13, Martin-Luther-King-Platz 6

Eingegangen am 10. Juni 1975

Die Darstellung und Charakterisierung 6fach koordinierter low-spin-Komplexe von Cobalt(II) des Typs  $[(C_6H_5)_4E]_3Na[Co(C\equiv CH)_6]$  bzw.  $[(C_6H_5)_4E]_3M[Co(C\equiv C-C_6H_5)_6]$  (E = P, As; M = Na, K) entsprechend den Gleichungen (1a), (1b) wird beschrieben.

**Alkynyl Compounds of Transition Metals, XXX<sup>1)</sup>****Hexaalkynylcobaltates(II)**

The preparation and characterization of six-coordinate low-spin Co<sup>II</sup>-complexes of the type  $[(C_6H_5)_4E]_3Na[Co(C\equiv CH)_6]$  and  $[(C_6H_5)_4E]_3M[Co(C\equiv C-C_6H_5)_6]$  (E = P, As; M = Na, K) according to the equations (1a), (1b) is described.

Unsere Kenntnisse über anionische Hexaalkynylkomplexe von Cobalt(II) des Typs  $[Co(C\equiv CR)_6]^{4-}$  stützen sich lediglich auf Untersuchungen an dem hochexplosiven  $K_4[Co(C\equiv CH)_6] \cdot xNH_3$  und am pyrophoren  $Na_4[Co(C\equiv C-CH_3)_6]^{2)}$ . Es wurde daher nach einem allgemein anwendbaren Verfahren zur Reindarstellung thermostabilerer Komplexe dieser Art gesucht, die analytischer, IR-spektroskopischer und magnetochemischer Charakterisierung leichter zugänglich sind.

**1. Darstellung und Eigenschaften von Hexaäthynyl- und Hexakis(phenyl-äthynyl)cobaltaten(II)**

Das bisher verwendete Darstellungsverfahren – Umsetzung einer Lösung von  $Co(SCN)_2$  in verfl. Ammoniak mit den entsprechenden Alkaliacetylen<sup>2)</sup> – erlaubt lediglich die Isolierung der in diesem Solvens schwer löslichen oben erwähnten Alkynylkomplexe. Versuche, die Anionen  $[Co(C\equiv CR)_6]^{4-}$  (R = H,  $C_6H_5$ ) ammoniaklöslicher Komplexe mit den großräumigen Onium-Ionen  $[(C_6H_5)_4P]^+$  bzw.  $[(C_6H_5)_4As]^+$  zu fällen, führten zu uneinheitlichen Produkten, da die genannten Kationen in fl.  $NH_3$  auch mit den in Lösung befindlichen Anionen  $SCN^-$  und  $RC\equiv C^-$  (R = H,  $CH_3$ ,  $C_6H_5$ ) Fällungen des Typs  $(C_6H_5)_4P(SCN)^{3)}$ ,  $(C_6H_5)_4As(SCN)^{3)}$ ,  $(C_6H_5)_4As(C\equiv CR)^{4)}$  sowie  $(C_6H_5)_3P = NH^{5)}$  bilden.

<sup>1)</sup> XXIX. Mittel.: R. Nast, J. Voß und R. Kamolowsky, Chem. Ber. 108, 1511 (1975).

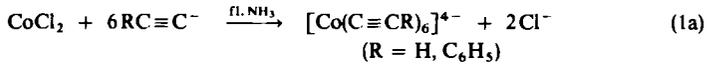
<sup>2)</sup> R. Nast und H. Lewinsky, Z. Anorg. Allg. Chem. 282, 210 (1955).

<sup>3)</sup> R. Nast und H. P. Müller, unveröffentl.

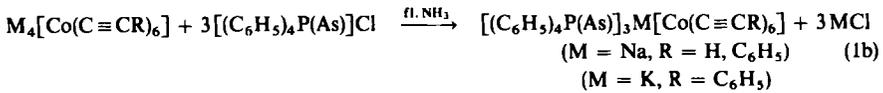
<sup>4)</sup> R. Nast und H. Drave, unveröffentl.

<sup>5)</sup> R. Nast und Kl. Käß, Liebigs Ann. Chem. 706, 75 (1967).

Ein Darstellungsverfahren, das diese Schwierigkeiten umgeht, ergab sich aus der Beobachtung, daß Suspensionen des in fl.  $\text{NH}_3$  praktisch unlöslichen, wasserfreien Cobalt(II)-chlorids mit Lösungen der Alkaliacetylide  $\text{NaC}\equiv\text{CH}$  bzw.  $\text{Na(K)C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$  quantitativ gemäß (1a) reagieren. Bei Anwendung eines Molverhältnisses  $\text{CoCl}_2 : \text{MC}\equiv\text{CR} = 1 : 5.9$



erhält man, nach Filtration des unumgesetzten  $\text{CoCl}_2$ , Lösungen der Komplexe  $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{C}\equiv\text{CH})_6]$  bzw.  $\text{M}_4[\text{Co}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_6]$  (M = Na, K), deren Anionen mit Lösungen von  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$  bzw.  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Cl}$  gemäß (1b) nun ohne konkurrierende



Nebenreaktionen gefällt werden können. Nach diesem Verfahren konnten die in der Tabelle aufgeführten Komplexe 1–6 kristallin erhalten, die Zusammensetzungen durch Vollanalyse gesichert werden.

Tab. Charakteristische IR-Frequenzen und magnetische Momente der Komplexe 1–6

| Komplex  |   | IR ( $\text{cm}^{-1}$ )                            |                           | $\mu_{\text{eff}}$ (BM) |
|--|---|--|---------------------------|-------------------------|
|  |   | (KBr bzw. Nujol)<br>$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ | $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ |                         |
| $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_3\text{Na}[\text{Co}(\text{C}\equiv\text{CH})_6]$                      | 1 | 1900 sst   | 3273 st                   | 2.40 ( $\Theta = -28$ ) |
| $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_3\text{Na}[\text{Co}(\text{C}\equiv\text{CH})_6]$                     | 2 | 1907 sst   | 3270 st                   | 2.02 ( $\Theta = -38$ ) |
| $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_3\text{Na}[\text{Co}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_6]$  | 3 | 2045 st  | —                         | —                       |
| $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_3\text{K}[\text{Co}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_6]$   | 4 | 2045 sst   | —                         | —                       |
| $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_3\text{Na}[\text{Co}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_6]$ | 5 | 2045 sst   | —                         | —                       |
| $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_3\text{K}[\text{Co}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_6]$  | 6 | 2045 st  | —                         | —                       |

sst = sehr stark, st = stark

Die braun (3–6) oder orange (1 und 2) gefällten Komplexe sind praktisch unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther und  $\text{CCl}_4$ ; in stark polaren Solventien wie Aceton, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder Acetonitril sind sie unter Zersetzung teilweise löslich. Mit protonenaktiven Lösungsmitteln ( $\text{H}_2\text{O}$ , Alkohole) erfolgt Protolyse unter teilweiser Freisetzung des Alkins.

Unter Luftausschluß relativ stabil sind Lösungen in absol. Pyridin. Hierin zeigen die Verbindungen 1–4 bei Verdünnungen von ca. 40000 bis 70000 Liter  $\cdot$  mol $^{-1}$  Äquivalentleitfähigkeiten von 1–4  $\text{cm}^2 \Omega^{-1}$  ( $0^\circ\text{C}$ ), die um eine Zehnerpotenz kleiner sind als die von  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}(\text{As})]\text{Cl}$  unter gleichen Bedingungen. Die untersuchten Hexaalkinylcobaltate(II) sind in Pyridin somit allenfalls schwache Elektrolyte. Suspensiert in fl.  $\text{NH}_3$  werden sie von trockenem  $\text{O}_2$  zu kristallinen, explosiven Produkten, vermutlich Hexaalkinylcobaltaten(III), oxidiert, deren  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Frequenzen infolge der verminderten Rückbindung  $\text{Co}\rightarrow\text{C}$  um ca.  $40 \text{ cm}^{-1}$  größer sind als die der Ausgangsverbindungen.

Die neuen pyrophoren Hexaalkinylcobaltate(II) sind zwar noch immer recht reaktionsfähig, jedoch nicht mehr berührungs- oder schlagempfindlich. Die partielle Substitution der kleineren Alkali-Ionen durch die größeren, weniger polarisierenden  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}(\text{As})]^{+}$ -Ionen wirkt auf die  $[\text{Co}(\text{C}\equiv\text{CR})_6]^{4-}$ -Anionen erwartungsgemäß stabilisierend.

## 2. Strukturfragen

Soweit die Verbindungen magnetisch vermessen werden konnten, erweisen sie sich als low-spin-Komplexe des  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ions der d-Elektronenkonfiguration  $t_{2g}^6 e_g^1$ . Die im untersuchten Temperaturintervall (195–293 K) dem Curie-Weiß-Gesetz gehorchenden magnetischen Suszeptibilitäten ergeben  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte, die neben dem Spinnmoment auch die für 6fach koordinierte  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexe charakteristischen Bahnmomente erkennen lassen. Das Auftreten nur je einer, von der Größe der Kationen praktisch unabhängigen  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Frequenz spricht gleichfalls für eine – durch den Jahn-Teller-Effekt wohl geringfügig verzerrte – oktaedrische Anordnung der Alkynyl-Liganden. Deren Feldstärke ist offensichtlich groß genug, um eine starke Aufspaltung der d-Orbitale ( $\Delta_0 \geq 15000 \text{ cm}^{-1}$ ) und folglich eine maximale Spinpaarung der d-Elektronen zu erzwingen. Das stereochemische Verhalten der Alkynylionen  $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ , gegenüber dem low-spin-konfigurierten  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Ion steht damit in bemerkenswertem Gegensatz zu dem anderer starker Liganden wie  $\text{CN}^-$  und  $\text{RN}\equiv\text{C}$ , die bevorzugt 5fach koordinierte, im festen Zustand dimerisierte diamagnetische Komplexionen des Typs  $[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}]^{6-}$  <sup>6, 7)</sup> und  $[\text{Co}_2(\text{CNR})_{10}]^{4+}$  <sup>8, 9)</sup> bilden.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem *Verband der Chemischen Industrie* sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen und Messungen wurden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre und sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Zur Analyse wurde verfahren, wie kürzlich beschrieben <sup>1)</sup>. Co wurde gravimetrisch als  $[\text{Co}(\text{Pyr})_4](\text{SCN})_2$ , Na flammenphotometrisch und As (nach Destillation als  $\text{AsCl}_3$ ) bromatometrisch bestimmt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 337, KBr-Preßlinge bzw. Nujol-Suspensionen. – Magnetische Messungen wurden an den frisch dargestellten Substanzen nach der Zylinder-Methode bei verschiedenen Temperaturen und Feldstärken durchgeführt, die gefundenen Molsuszeptibilitäten mit den Pascalschen Inkrementen korrigiert.

*Ausgangsverbindungen:* Die Alkaliacetylide wurden nach früheren Angaben <sup>1)</sup> erhalten, wasserfreies  $\text{CoCl}_2$  als blaßblaues, stark hygroskopisches Pulver durch Entwässern von  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit Thionylchlorid dargestellt <sup>10)</sup>. Käufliches Tetraphenylphosphonium- bzw. -arsoniumchlorid („Fluka“) wurde 4 Tage i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet.

*Natrium-tris(tetraphenylphosphonium)-hexaäthynylcobaltat(II)* (1): 60 ml einer aus 292.8 mg (6.10 mmol)  $\text{NaC}\equiv\text{CH}$  und 132.75 mg (1.02 mmol)  $\text{CoCl}_2$  erhaltenen Lösung in verfl.  $\text{NH}_3$  wird unter ständigem Rühren bei  $-65^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von 1539.2 mg (4.11 mmol)  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$  in 70 ml fl.  $\text{NH}_3$  filtriert. Die feinkristalline, orangefarbene Fällung von 1 wird nach Filtration 6 mal mit je 25 ml fl.  $\text{NH}_3$  ( $-60^\circ\text{C}$ ) gewaschen und 12 h i. Hochvak. bei  $-20^\circ\text{C}$  getrocknet. Ausb. ca. 25%.

$\text{C}_{84}\text{H}_{66}\text{P}_3\text{CoNa}$  (1250.1) Ber. C 80.70 H 5.32 Co 4.71 Na 1.84 P 7.43

Gef. C 80.90 H 5.09 Co 4.7 Na 2.05 P 7.5

<sup>6)</sup> R. Nast, H. Ruppert-Mesche und M. Helbig-Neubauer, Z. Anorg. Allg. Chem. **312**, 314 (1961).

<sup>7)</sup> J. M. Pratt und R. J. P. Williams, J. Chem. Soc. A **1967**, 1291.

<sup>8)</sup> F. A. Cotton, T. G. Dunne und J. S. Wood, Inorg. Chem. **3**, 1495 (1964).

<sup>9)</sup> J. M. Pratt und P. R. Silverman, J. Chem. Soc. A **1967**, 1286.

<sup>10)</sup> H. Hecht, Z. Anorg. Allg. Chem. **254**, 51 (1947).

*Natrium-tris(tetraphenylarsonium)-hexaäthynylcobaltat(II)* (2): 60 ml einer aus 195.5 mg (4.07 mmol)  $\text{NaC}\equiv\text{CH}$  und 91.65 mg (0.71 mmol)  $\text{CoCl}_2$  erhaltenen Lösung in verfl.  $\text{NH}_3$  wird unter ständigem Rühren bei  $-65^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von 1096.7 mg (2.62 mmol)  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Cl}$  in 60 ml fl.  $\text{NH}_3$  filtriert. Die feinkristalline, orangefarbene Fällung von **2** wird nach Filtration 5 mal mit je 30 ml fl.  $\text{NH}_3$  ( $-60^\circ\text{C}$ ) gewaschen und 12 h i. Hochvak. bei  $-25^\circ\text{C}$  getrocknet. Ausb. ca. 30%.

$\text{C}_{84}\text{H}_{66}\text{As}_3\text{CoNa}$  (1382.1) Ber. C 72.99 H 4.80 As 16.26 Co 4.26 Na 1.66  
Gef. C 72.28 H 4.93 As 16.2 Co 4.2 Na 2.1

*Natrium-tris(tetraphenylphosphonium)-hexakis(phenyläthynyl)cobaltat(II)* (3): 50 ml einer filtrierten, aus 527.4 mg (4.25 mmol)  $\text{NaC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$  und 92.14 mg (0.71 mmol)  $\text{CoCl}_2$  erhaltenen Lösung in verfl.  $\text{NH}_3$  wird bei  $-40^\circ\text{C}$  zu einer klaren Lösung von 1139.9 mg (3.03 mmol)  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$  in 60 ml verfl.  $\text{NH}_3$  filtriert. Die zunächst gebildete grüne voluminöse Fällung wird nach 5 min Sieden feinkristallin und nimmt orangebraune Farbe an. Nach Filtration und 6maligem Waschen mit je 25 ml fl.  $\text{NH}_3$  wird **3** bei ca.  $-20^\circ\text{C}$  12 h i. Hochvak. getrocknet und als braunes mikrokristallines Pulver erhalten. Ausb. ca. 70%.

$\text{C}_{120}\text{H}_{90}\text{P}_3\text{CoNa}$  (1706.7) Ber. C 84.45 H 5.31 Co 3.45 Na 1.35 P 5.44  
Gef. C 84.30 H 5.56 Co 3.4 Na 1.5 P 5.5

*Kalium-tris(tetraphenylphosphonium)-hexakis(phenyläthynyl)cobaltat(II)* (4): Unter Verwendung von 403.97 mg (2.88 mmol)  $\text{KC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ , 62.70 mg (0.483 mmol)  $\text{CoCl}_2$  und 771.54 mg (2.06 mmol)  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$  und sonst völlig gleichen Bedingungen wie bei **3** wird **4** als braunes mikrokristallines Pulver erhalten. Ausb. ca. 70%.

$\text{C}_{120}\text{H}_{90}\text{P}_3\text{CoK}$  (1723.0) Ber. C 83.65 H 5.26 Co 3.42 K 2.27 P 5.39  
Gef. C 83.50 H 4.95 Co 3.4 K 2.2 P 5.4

*Natrium-tris(tetraphenylarsonium)-hexakis(phenyläthynyl)cobaltat(II)* (5): Unter Verwendung von 606.01 mg (4.85 mmol)  $\text{NaC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ , 105.55 mg (0.813 mmol)  $\text{CoCl}_2$  und 1426.5 mg (3.41 mmol)  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Cl}$  wird analog der Darstellung von **3** verfahren. **5** wird als hellbraunes, kleinkristallines Pulver erhalten. Ausb. 65–75%.

$\text{C}_{120}\text{H}_{90}\text{As}_3\text{CoNa}$  (1838.5) Ber. C 78.40 H 4.93 As 12.22 Co 3.21 Na 1.25  
Gef. C 78.23 H 5.18 As 12.1 Co 3.3 Na 1.4

*Kalium-tris(tetraphenylarsonium)-hexakis(phenyläthynyl)cobaltat(II)* (6): 413.54 mg (2.95 mmol)  $\text{KC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ , 66.62 mg (0.513 mmol)  $\text{CoCl}_2$  sowie 879.12 mg (2.10 mmol)  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Cl}$  werden umgesetzt, wie bei **3** beschrieben. **6** wird als orangehellbraunes, feinkristallines Pulver erhalten. Ausb. 65–75%.

$\text{C}_{120}\text{H}_{90}\text{As}_3\text{CoK}$  (1854.6) Ber. C 77.70 H 4.89 As 12.12 Co 3.18 K 2.12  
Gef. C 77.10 H 5.30 As 12.0 Co 3.3 K 2.3

[251/75]