

Alkynylverbindungen von Übergangsmetallen, XXXII¹⁾

Komplexe von Alkynylverbindungen des Cobalts(II) mit tertiären Phosphinen

Reinhard Nast* und Kurt Fock

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

Eingegangen am 22. April 1976

6fach koordinierte anionische und ungeladene low-spin-Co^{II}-Komplexe des Typs $M^1M^2[Co(PR_3)_2(C\equiv CR')_4]$ und $[Co(dpe)_2(C\equiv CR')_2]$ [$M^1 = Na$; $M^2 = Na, (C_6H_5)_4P$; $R = C_2H_5, C_6H_5$; $R' = H, C_6H_5$; $dpe = (C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$] werden nach den Gleichungen (1) und (2) dargestellt. Die aus IR-Daten abgeleiteten Strukturen der Komplexe werden diskutiert.

Alkynyl Compounds of Transition Metals, XXXII¹⁾

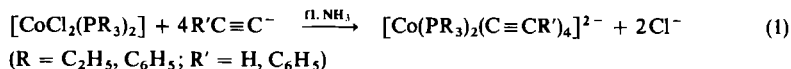
Complexes of Alkynyl Compounds of Cobalt(II) with Tertiary Phosphines

Six-coordinate anionic and neutral low-spin Co^{II}-complexes of the type $M^1M^2[Co(PR_3)_2(C\equiv CR')_4]$ and $[Co(dpe)_2(C\equiv CR')_2]$ [$M^1 = Na$; $M^2 = Na, (C_6H_5)_4P$; $R = C_2H_5, C_6H_5$; $R' = H, C_6H_5$; $dpe = (C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$] have been prepared according to the equations (1) and (2). The structures of the complexes derived from i. r. data are discussed.

Kürzlich wurde die Darstellung von Hexaalkynylcobaltaten(II) durch heterogene Reaktion von wasserfreiem $CoCl_2$ mit Lösungen von $NaC\equiv CH$ bzw. $NaC\equiv CC_6H_5$ in verfl. Ammoniak beschrieben²⁾. Im folgenden wird an einigen Beispielen gezeigt, daß aus den Komplexen von Cobalt(II)-halogeniden mit tertiären und ditertiären Phosphinen nach dem gleichen Prinzip phosphinsubstituierte Alkynylcobaltate(II) darstellbar sind.

1. Darstellung und Eigenschaften von Komplexen des Typs $[Co(PR_3)_2(C\equiv CR')_4]^{2-}$ und $[Co(dpe)_2(C\equiv CR')_2]$

Lösungen der in Tab. 1 aufgeführten Anionenkomplexe 1–4 werden in fl. NH_3 gemäß (1)



durch Umsetzung der in fl. NH_3 praktisch unlöslichen Komplexe $[CoCl_2(PR_3)_2]$ mit Lösungen von $NaC\equiv CR'$ erhalten. Aus ihnen fallen beim Abkühlen die Komplexe 1–3 feinkristallin aus, 4 wird mit Tetraphenylphosphoniumchlorid gefällt.

¹⁾ XXXI. Mittel.: R. Nast und J. Moritz, J. Organomet. Chem. 117, 81 (1976).

²⁾ R. Nast und K. Fock, Chem. Ber. 109, 455 (1976).

Analoge Befunde liegen an kationischen Osmiumkomplexen des Typs $[\text{Os}(\text{PR}_3)_2(\text{CO})_4]^{2+}$ vor. Während *trans*- $[\text{Os}(\text{PR}_3)_2(\text{CO})_4]^{2+}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) erwartungsgemäß 1 IR-aktive νCO -Frequenz aufweist, sind im *cis*- $[\text{Os}(\text{PR}_3)_2(\text{CO})_4]^{2+}$ ($\text{R} = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$) nur 3 der postulierten 4 νCO -Schwingungen zu beobachten³⁾.

Aus dem Auftreten nur je einer $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Frequenz in den IR-Spektren von **5** und **6** kann auch in diesen Neutralkomplexen auf eine annähernd oktaedrische Umgebung des Co^{II} geschlossen werden.

In neuerer Zeit sind die zweifelsfrei 5fach koordinierten monomeren Komplexe $[\text{Co}(\text{PEt}_2\text{Ph})_3(\text{CN})_2]$ und $[\text{Co}(\text{PEtPh}_2)_3(\text{CN})_2]$ beschrieben worden⁴⁾; darüber hinaus haben sich eine Reihe von Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{dpe})_2\text{X}_2$ bzw. $\text{Co}(\text{dpe})_2(\text{X})(\text{Y})$ als 5fach koordinierte Kationenkomplexe des Typs $[\text{Co}(\text{dpe})_2\text{X}(\text{Y})]$ (z. B. $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$; $\text{Y} = \text{X}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{Ph}_4\text{B}$) erwiesen^{5, 6)}. Da hierzu auch der nach Gl. (2) umgesetzte Komplex gehört, ist in den monomeren Nichtelektrolyten **5** und **6** zunächst auch die Koordinationszahl 5 für das zentrale Cobalt(II) in Betracht zu ziehen, wobei einer der beiden *dpe*-Liganden nur koordinativ 1-zählig fungieren müßte, wie dies für das in Lösung existente $[\text{Ni}(\text{dpe})_2(\text{CN})_2]^{7)}$ sowie das kristalline $[\text{Co}(\text{dpe})_2(\text{CN})_2]^{8, 9)}$ postuliert wurde. Gegen das Vorliegen 5fach koordinierter Strukturen spricht jedoch das Auftreten nur je einer IR-aktiven $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Frequenz in **5** und **6**, da die Schwingungsanalyse für jedes der 6 möglichen Stereoisomeren (3 trigonal-bipyramidale und 3 tetragonal-pyramidale Anordnungen) 2 IR-aktive $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungen fordert¹⁰⁾.

Die hier beschriebenen Komplexe können als phosphinsubstituierte Hexaalkynylcobaltate(II) $[\text{Co}(\text{PR}_3)_{6-n}(\text{C}\equiv\text{CR}')_n]^{2-n}$ [$n = 6, 4, 2$; $\text{PR}_3 = \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \frac{1}{2}\text{dpe}$] formuliert werden. Ein Vergleich ihrer $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Frequenzen (Tab. 2) zeigt, daß die Substitution zweier *trans*-ständiger Alkynylliganden durch PPh_3 keine wesentliche Lageänderung der $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungen verursacht, während 2 *dpe*-Liganden die $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande der beiden verbleibenden *trans*-ständigen Alkynylliganden deutlich nach höheren Wellenzahlen verschieben.

Tab. 2. IR-aktive $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ -Frequenzen in Komplexen des Typs $[\text{Co}(\text{PR}_3)_{6-n}(\text{C}\equiv\text{CR}')_n]^{2-n}$ [Punktgruppe O_h ($n = 6$) bzw. D_{4h} ($n = 4, 2$)]

Komplex	n	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$ (cm^{-1})
$[\text{Ph}_4\text{P}]_3\text{Na}[\text{Co}(\text{C}\equiv\text{CH})_6]$	6	1900 ²⁾
$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CH})_4]$ (2)	4	1898
$[\text{Co}(\text{dpe})_2(\text{C}\equiv\text{CH})_2]$ (5)	2	1925
$[\text{Ph}_4\text{P}]_3\text{Na}[\text{Co}(\text{C}\equiv\text{CPh})_6]$	6	2045 ²⁾
$[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Na}[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_4]$ (4)	4	2050
$[\text{Co}(\text{dpe})_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ (6)	2	2064

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

³⁾ W. Hieber, V. Frey und P. John, Chem. Ber. **100**, 1961 (1967).

⁴⁾ P. Rigo, M. Bressan und A. Turco, Inorg. Chem. **7**, 1460 (1968).

⁵⁾ A. Sacco und F. Gorrieri, Gazz. Chim. Ital. **93**, 687 (1963).

⁶⁾ W. De W. Horrocks, G. R. van Hecke und D. De W. Hall, Inorg. Chem. **6**, 694 (1967).

⁷⁾ P. Rigo, B. Corain und A. Turco, Inorg. Chem. **7**, 1623 (1968).

⁸⁾ P. Rigo, M. Bressan, B. Corain und A. Turco, Chem. Commun. **1970**, 598.

⁹⁾ P. Rigo, B. Longato und G. Favero, Inorg. Chem. **11**, 300 (1972).

¹⁰⁾ Herrn Dr. R. Kramolowsky danken wir für anregende Diskussionen bei der Interpretation der IR-Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen und Messungen wurden unter N₂-Atmosphäre und sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Zur Analyse wurde verfahren, wie kürzlich beschrieben²⁾. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 337, Nujol-Suspensionen bzw. Lösungen. – Magnetische Messungen wurden an den frisch dargestellten Substanzen nach der Zylinder-Methode bei 90, 195 und 293 K und verschiedenen Feldstärken (4500–9500 Gauß) durchgeführt, die gefundenen Molsuszeptibilitäten mit den Pascalschen Inkrementen korrigiert und die magnetischen Momente gemäß $\mu_{\text{eff}} = 2.84 \cdot \sqrt{\chi_{\text{mol}}^{\text{kor}} \cdot (T - \Theta)}$ berechnet. – Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeiten in wasserfreiem, über LiAlH₄ absolutiertem THF (spez. Leitfähigkeit bei 24°C = $1.1 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$) wurde eine früher beschriebene Versuchsanordnung benutzt¹¹⁾.

Ausgangsverbindungen: $[\text{CoCl}_2\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2]^{12)}$ und $[\text{CoCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]^{13)}$ sowie $[\text{CoBr}(\text{dpe})_2]\text{Br}^{5, 14)}$ wurden nach der Literatur dargestellt.

Natrium-tetraethylylbis(triethylphosphin)cobaltat(II) (1): Zu einer siedenden Lösung von 670.8 mg (13.97 mmol) NaC≡CH in 80 ml verfl. NH₃ werden im NH₃-Gegenstrom unter Rühren 562.8 mg (1.54 mmol) festes $[\text{CoCl}_2\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2]$ gegeben. Aus der gebildeten blauvioletten Lösung fällt nach längerem Abkühlen auf ca. –65°C ein blauvioletter Niederschlag aus, der nach Filtrieren 6 mal mit je 30 ml fl. NH₃ (–65°C) gewaschen, 5 h i. Hochvak. bei –30°C getrocknet und als blauviolett Pulver erhalten wird. Ausb. 402 mg (ca. 60%). Die C,H-Werte bei der Analyse fielen infolge Verpuffung der Substanz stets zu niedrig aus.

Na₂C₂₀H₃₄CoP₂ (441.3) Ber. C 54.43 H 7.76 Co 13.35 Na 10.42 P 14.04
Gef. C 51.2 H 6.2 Co 13.5 Na 10.6 P 14.4

Natrium-tetraethylylbis(triphenylphosphin)cobaltat(II) (2): Zu einer siedenden Lösung von 570.2 mg (11.87 mmol) NaC≡CH in 60 ml verfl. NH₃ werden unter Rühren im NH₃-Gegenstrom 1603 mg (2.45 mmol) festes, feinpulverisiertes $[\text{CoCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ gegeben. Es fällt alsbald ein rotvioletter, kristalliner Niederschlag aus, der bei –40°C abfiltriert, 6 mal mit je 35 ml fl. NH₃ gewaschen und 12 h i. Hochvak. bei –30°C getrocknet wird. Ausb. 890 mg (ca. 50%).

Na₂C₄₄H₃₄CoP₂ (729.5) Ber. C 72.44 H 4.69 Co 8.08 Na 6.30 P 8.49
Gef. C 72.0 H 4.8 Co 7.9 Na 6.4 P 8.5

Natrium-tetrakis(phenylethynyl)bis(triethylphosphin)cobaltat(II) (3): Zu einer siedenden Lösung von 860.7 mg (6.94 mmol) NaC≡CC₆H₅ in 80 ml fl. NH₃ werden im NH₃-Gegenstrom 582.0 mg (1.59 mmol) festes $[\text{CoCl}_2\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2]$ gegeben. Die Suspension der sofort gebildeten grünen Fällung wird bei ca. –35°C noch 3–4 h gerührt. Dann wird filtriert, 6 mal mit je 40 ml fl. NH₃ (ca. –35°C) gewaschen und 4 h i. Hochvak. bei –30°C getrocknet. Ausb. 653 mg (ca. 55%).

Na₂C₄₄H₅₀CoP₂ (745.6) Ber. C 70.87 H 6.75 Co 7.90 Na 6.16 P 8.31
Gef. C 70.8 H 6.6 Co 8.1 Na 6.3 P 8.1

Natrium-tetraphenylphosphonium-tetrakis(phenylethynyl)bis(triphenylphosphin)cobaltat(II) (4): Zu einer siedenden Lösung von 911.9 mg (7.35 mmol) NaC≡CC₆H₅ in 60 ml fl. NH₃ werden 1210 mg (1.85 mmol) feinpulverisiertes $[\text{CoCl}_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ gegeben. Die gebildete dunkelrote, etwas trübe Lösung wird bei ca. –35°C in eine Lösung von 1578 mg (4.21 mmol) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$ in 60 ml fl. NH₃ filtriert und die entstandene braune Fällung noch ca. 1 h bei etwa –35°C gerührt.

¹¹⁾ R. Nast und K. Vester, Z. Anorg. Allg. Chem. **279**, 146 (1955).

¹²⁾ K. A. Jensen, Z. Anorg. Allg. Chem. **229**, 282 (1936).

¹³⁾ F. A. Cotton, O. D. Faut, D. M. L. Goodgame und R. H. Holm, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1780 (1961).

¹⁴⁾ J. Chatt, F. A. Hardt und D. T. Rosevear, J. Chem. Soc. **1961**, 5504.

Nach Filtrieren und 8maligem Waschen mit je 20 ml fl. NH_3 (-35°C) wird das braune **4** 12 h i. Hochvak. bei -30°C getrocknet. Ausb. 1122 mg (ca. 45%).

$\text{Na}[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}]\text{C}_{68}\text{H}_{50}\text{CoP}_3$ (1350.2) Ber. C 81.83 H 5.22 Co 4.36 Na 1.70 P 6.88
Gef. C 81.2 H 6.1 Co 4.4 Na 2.1 P 7.6

Bis(1,2-diphenylphosphinoethan)diethinylcobalt (5): In eine siedende Lösung von 381.2 mg (7.94 mmol) $\text{NaC}\equiv\text{CH}$ in 80 ml fl. NH_3 werden im NH_3 -Gegenstrom 1320 mg (1.47 mmol) feinpulvriges $[\text{CoBr}(\text{dpe})_2]\text{Br}$ eingetragen. Die Suspension wird ca. 12 h im Sieden gehalten, wobei der dunkelgrüne Bromokomplex allmählich in das in siedendem NH_3 praktisch unlösliche hellbraune **5** umgewandelt wird. Nach Filtrieren wird 6 mal mit je 20 ml fl. NH_3 (-35°C) gewaschen und 12 h i. Hochvak. bei -30°C getrocknet. Ausb. 1303 mg (praktisch 100%). Molare Leitfähigkeiten λ_V [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$] in THF (24°C) bei den Verdünnungen V [$\text{Liter} \cdot \text{mol}^{-1}$]: $\lambda_{306} = 0.05$, $\lambda_{813} = 0.11$, $\lambda_{2342} = 0.20$ und $\lambda_{5650} = 0.35$.

$\text{C}_{56}\text{H}_{50}\text{CoP}_4$ (905.7) Ber. C 74.25 H 5.56 Co 6.51 P 13.67
Gef. C 73.5 H 5.6 Co 6.4 P 13.6

Bis(1,2-diphenylphosphinoethan)bis(phenylethynyl)cobalt (6): Ein Gemisch von 519.9 mg (4.19 mmol) $\text{NaC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ und 864.3 mg (0.96 mmol) $[\text{CoBr}(\text{dpe})_2]\text{Br}$ wird unter kräftigem Rühren in 100 ml absol. Benzol suspendiert und ca. 8 h im Sieden gehalten. Die dabei gebildete trübe Lösung wird nach dem Erkalten filtriert und aus dem rotbraunen Filtrat durch Zugabe von 350 ml Petrolether das braune, feinkristalline **6** gefällt. Nach Filtrieren und 4 maligem Waschen mit je 30 ml Petrolether wird **4** h i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet. Ausb. 508 mg (ca. 50%). λ_V in THF (24°C): $\lambda_{1618} = 0.47$, $\lambda_{4367} = 0.55$ und $\lambda_{12563} = 0.69$.

$\text{C}_{68}\text{H}_{58}\text{CoP}_4$ (1058.0) Ber. C 77.20 H 5.52 Co 5.57 P 11.71
Gef. C 77.3 H 5.7 Co 5.5 P 12.2
Mol.-Masse 1106 (kryoskop. in Benzol)

6 läßt sich auch in fl. NH_3 durch Umsetzung von 6.02 mmol $\text{NaC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ mit 0.88 mmol $[\text{CoBr}(\text{dpe})_2]\text{Br}$ darstellen, wobei man analog **5** verfährt. Ausb. fast quantit., **6** wird jedoch analytisch nicht ganz rein erhalten.

[175/76]