

Dimethylglyoximkomplexe des Kobalts(III) mit aromatischen Diaminen

Über α -Dioximkomplexe der Übergangsmetalle, 37. Mitt.

Von

I. Gănescu, Cs. Várhelyi und A. Man

Aus der Chemischen Fakultät der Universitäten Craiova und Cluj, Rumänien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Oktober 1972)

*On α -Dioxime Complexes of Transition Metals, XXXVII.
Cobalt(III)-dimethylglyoxime Complexes with Aromatic Diamines*

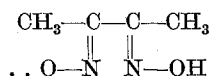
The oxidation of cobalt(II) salts in presence of dimethylglyoxime and aromatic diamines, has been studied. A series of 41 novel complex salts of the cations $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{o-phenylendiamine})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{m-phenylendiamine})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{2-methyl-p-phenylendiamine})_2]^+$ and $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{N-dimethyl-p-phenylendiamine})_2]^+$ has been prepared and characterized by means of double decomposition reactions.

The coordination of 2 diamine molecules to the Co(III)-dimethylglyoximine-skelet confirms the *trans*-configuration of the $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{diamine})_2]^+$ complexes.

Durch Oxydation von Kobalt(II)salz-Lösungen in Anwesenheit von Dimethylglyoxim und aromatischen Diaminen wurden unter doppelter Umsetzung 41 Salze der $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{o-Phenylendiamin})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{m-Phenylendiamin})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{2-Methyl-p-phenylendiamin})_2]^+$ und $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{N-Dimethyl-p-phenylendiamin})_2]^+$ -Kationen erhalten. Die Koordination von zwei Diaminliganden im Kobalt(III)-bisdimethylglyoximin-Kern bestätigt die *trans*-Konfiguration der $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{Diamin})_2]^+$ -Komplexe. Diese Annahme wurde auch durch UR-spektroskopische Untersuchung bestätigt.

Es ist bekannt¹, daß aromatische und heterocyclische Amine, wie Anilin, o-, m- und p-Toluidin, o- und p-Anisidin, p-Phenetidin, α - und β -Naphthylamin, Pyridin, β - und γ -Picolin, leicht in die innere Koordinationssphäre der Kobalt(III)-dimethylglyoximkomplexe eingebaut werden, wobei zwei Arten von Komplexen, $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{Amin})_2]X$ und $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{Amin})X]$ entstehen, je nach den Reaktionsbedingungen wie

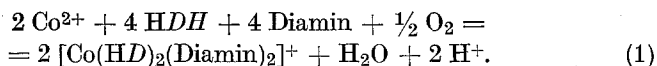
pH, Molverhältnis oder Natur der Anionen, in denen „HD“ das Dimethylglyoxim-monoanion:



bedeutet.

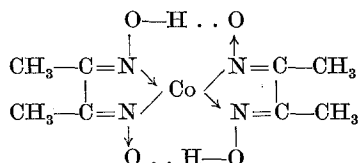
Die Koordinationsfähigkeit der aromatischen Amine ist dabei im allgemeinen von der Basenstärke, Natur und Position der Substituenten im aromatischen Kern abhängig². Elektrophile Substituenten vermindern die Basizität der Amine; deshalb sind die Nitro-aniline und Anthranylsäure zur Bildung der oben erwähnten Komplexe ungeeignet. Die aromatischen Diamine, wie o-, m- und p-Phenylendiamin, N-Dimethyl-p-phenylendiamin und 2-Methyl-p-phenylendiamin mit pK-Werten 9—10 sind für die Bildung solcher Komplexe sehr gut geeignet. Das o-Phenylendiamin mit zwei NH₂-Gruppen in ortho-Stellung ist ein Chelatbildner und es wäre deshalb die Bildung von [Co(HD)₂(o-Phenylendiamin)]⁺ mit asymmetrischer cis-Struktur zu erwarten.

Nakatsuka und Inuma³ haben einige Komplexsalze vom Typ [Co(HD)₂(o-Phenylendiamin)₂]X mit zwei o-Phenylendiamin-Liganden isoliert. In der vorliegenden Arbeit haben wir eine Reihe von aromatischen Diaminen auf diese Reaktion untersucht und uns dabei überzeugt, daß o-, m- und p-Phenylendiamin, N-Dimethyl-p-phenylendiamin und 2-Methyl-p-phenylendiamin einheitlich nach der folgenden Gl. (1) reagieren:



In allen untersuchten Fällen entstehen gemischte Chelate mit zwei Diamin-Liganden.

Wie aus IR-spektroskopischen Untersuchungen⁴ hervorgeht, sind die zwei Dimethylglyoxim-Liganden bei den [Co(HD)₂X₂]⁻ und [Co(HD)₂(Amin)₂]⁺-Komplexen durch zwei sehr kurze O—H...O—Wasserstoffbrücken in der Ebene stabilisiert:



Die einzähnigen X⁻ (Cl, Br, J, NO₂) und Monoamin-Liganden besetzen die *trans*-Stellung im Oktaedermodell der oben erwähnten Verbindungen.

Unsere Versuche beweisen, daß die eventuellen Chelatbildereigenschaften der Diamine in den oben erwähnten Dioximinkomplexen zurückgedrängt sind und die $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{Diamin})_2]\text{X}$ *trans*-Konfiguration besitzen. Die substituierten Diamine koordinieren sich wahrscheinlich

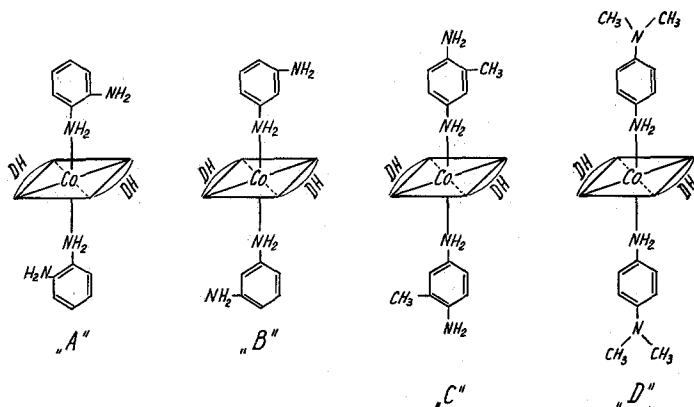


Abb. 1. Mögliche Strukturformen der $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{o-Phenylendiamin})_2]^+$ (A)-, $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{m-Phenylendiamin})_2]^+$ (B)-, $[\text{Co}(\text{HD})_2(2\text{-Methyl-p-phenylendiamin})_2]^+$ (C)- und $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{N-Dimethyl-p-phenylendiamin})_2]^+$ (D)-Komplexe

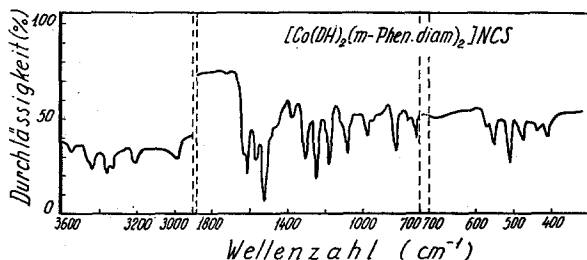


Abb. 2. IR-Spektrum des $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{m-Phenylendiamin})_2]\text{NCS}$

zum Kobalt durch die in *para*-Stellung befindlichen freien, durch sterische Hinderung nicht beeinflussten, NH_2 -Gruppen (s. Abb. 1).

In den IR-Spektren von $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{Phenylendiamin})_2]\text{X}$ und $[\text{Co}(\text{HD})_2(2\text{-Methyl-p-phenylendiamin})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{J}, \text{NCS}$) werden bei 3550, 3450 cm^{-1} die $\nu \text{N-H}$ -Valenzschwingungsfrequenzen der nichtkoordinierten NH_2 -Gruppen und bei 3250—3300 bzw. 3130, 3030 cm^{-1} jene der koordinierten NH_2 -Gruppen beobachtet.

Verschiebung gegen die freien, nichtkoordinierten Amine um 150 bis 200 cm^{-1} , die $\text{Co-N}(\text{Amin})$ -Bindung hat dann einen kovalenten Charak-

ter. Im Bereiche $1620\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$ ist eine Überlagerung von $\nu\text{C}=\text{C}$ -, δNH_2 - und $\nu\text{C}=\text{N}$ -Schwingungsfrequenzen erkennbar. Die $\nu\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingungsfrequenz des freien Dimethylglyoxims wird bei kovalenter Komplexbildung von 1620 cm^{-1} nach niederen Werten verschoben⁵ und deshalb ist wahrscheinlich die bei $1560\text{--}1575\text{ cm}^{-1}$ auftretende Bande der $\nu\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung zuzuordnen. Die Banden bei $1090\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ und $1238\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$ gehören zu $\nu\text{N}-\text{O}$ -Valenzschwingungen, von denen die erste der nichtionisierten $\text{N}-\text{OH}$ -Gruppe, die andere der ionisierten $\text{N}-\text{O}$ -Gruppe des Glyoxims entspricht.

Für die intramolekulare Wasserstoff-Bindung ($\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$) charakteristische $\text{O}-\text{H}$ -Schwingungen erscheinen in diesen Fällen um 1700 bis 1730 cm^{-1} als schwache Banden.

Das IR-Spektrum des $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{m-Phenylendiamin})_2]\text{NCS}$ ist in der Abb. 2 wiedergegeben.

Experimenteller Teil

[Co(HD)₂(o-Phenylendiamin)₂]acetat (A, B)-, [Co(HD)₂(2-Methyl-p-phenylendiamin)₂]acetat (C)- und [Co(HD)₂(N-Dimethyl-p-phenylendiamin)₂]-acetat (D)-Lösungen

23,2 g Dimethylglyoxim (0,2 Mol) werden in 750 ml Äthanol unter Zugabe von 32,4 g (o- bzw. p-Phenylendiamin (0,3 Mol) oder 36,6 g 2-Methyl-p-phenylendiamin (0,3 Mol) bzw. 40,8 g N-Dimethyl-p-phenylendiamin (0,3 Mol) unter Rühren auf dem Wasserbad gelöst und mit 24,9 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1 Mol) in 400 ml Wasser gemischt und die Mischung mit einem starken Luftstrom 7—8 Stdn. oxydiert. Die dunkelbraune Flüssigkeit wird filtriert und mit Wasser auf 2000 ml aufgefüllt. Je 1000 ml der Stammlösung „A“ (B, C bzw. D) enthalten also 0,05 Mol $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{Diamin})_2]\text{acetat}$.

Aus ihnen wurden 41 Salze durch doppelte Umsetzung gewonnen, die nach $\frac{1}{4}$ bis 2stdg. Stehen abgesaugt, 3mal mit wenig Wasser gewaschen und bei Raumtemp. an der Luft getrocknet wurden.

Die chemische Charakterisierung der neu dargestellten Komplexsalze ist aus den Tab. 1—3 ersichtlich.

Für die doppelten Umsetzungsreaktionen haben wir je 100 ml Stammlösungen und überschüss. 2—3proz. KCNS , KCNSe , Pikrinsäure, KJ , KBr , Ammoniumoxalat und 5—6proz. $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ oder den Reineckesalzanaloge Verbindungen: $\text{Amin} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Amin})_2]$ mit Amin = Anilin, p-Toluidin, p-Phenetidin, p-Anisidin, p-Xylidin, in verd. Methanol (1 : 1) und γ -Picolin (in Aceton) bzw. wenn Amin = Dipyridyl (in Dimethylformamid) verwendet.

Chemische Analysen

Der Thiocyanatgehalt der Proben wurde gravimetrisch als BaSO_4 , N gasvolumetrisch und Co komplexometrisch bestimmt. In den Chromhaltigen Proben wurde der Gesamtmetallgehalt ($\text{Co} + \text{Cr}$) gravimetrisch als $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (920°) bestimmt.

Tabelle 1. Neu dargestellte Komplexsalze vom Typus $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{Phenylendiamin})_2]\text{X}$

Nr.	Verbindung	Ausb., % d. Th.	Charakteristik	Analyse ber. gef.
1.	A · NCS _e	55	Braun, mikrokrist.	Co 9,62 9,56 N 20,57 20,63
2.	A ₂ · C ₂ O ₄	82	Rechteck. gelbbraune Prismen	Co 10,69 10,57 N 20,30 20,12
3.	A · Pikrat · H ₂ O	80	Gelbbraune, kleine Nadeln	Co 7,82 7,92 N 20,44 20,31
4.	B · J	50	Dunkelbraune, rechteck. Platten	Co 9,29 9,13 N 17,66 17,54
5.	B · NCS	40	Hexagonale, braune Platten	Co 10,42 10,34 N 22,28 22,12
6.	B · Pikrat · H ₂ O	80	Gelbbraune, kleine Nadeln	Co 7,82 7,71 N 20,44 20,35
7.	A · [Cr(NCS) ₄ (NH ₂) ₂] · 2 H ₂ O	52	Rotbraun, mikrokrist.	Co + Cr 12,88 12,88 S 14,89 14,54
8.	A · [Cr(NCS) ₄ (Anilin) ₂]	60	Dunkelbraun, mikrokrist.	S 13,12 12,87 Co + Cr 11,35 11,48
9.	A · [Cr(NCS) ₄ (p-Toluidin) ₂]	66	Dunkelbraun, mikrokrist.	S 12,75 12,58 Co + Cr 11,04 11,16
10.	A · [Cr(NCS) ₄ (p-Phenetidin) ₂]	70	Braun, mikrokrist.	S 12,04 11,89 Co + Cr 10,41 10,55
11.	A · [Cr(NCS) ₄ (p-Anisidin) ₂]	70	Rotbraun, mikrokrist.	S 12,36 12,15 Co + Cr 10,69 10,54

12.	$A \cdot [Cr(NCS)_4(m\text{-Xylidin})_2]$	75	Rotbraun, mikrokrist.	Co +	S 12,41 Cr 10,73	12,22 10,86
13.	$A \cdot [Cr(NCS)_4(o\text{-Phenylendiamin})]$	52	Aggregate aus kleinen braunen Krist.	Co +	S 14,26 Cr 12,32	14,05 12,23
14.	$A \cdot [Cr(NCS)_4(Dipyridyl)]$	90	Rotbraun, mikrokrist.	Co +	Cr 11,75 S 13,54	11,34 13,51
15.	$A \cdot [Cr(NCS)_4(\gamma\text{-Picolin})_2]$	90	Rotbraun, mikrokrist.	Co +	Cr 11,35 S 13,12	11,49 12,86
16.	$B \cdot [Cr(NCS)_4(\text{Anilin})_2]$	65	Rotbraun, mikrokrist.	Co +	Cr 11,35 S 13,12	11,40 12,90
17.	$B \cdot [Cr(NCS)_4(p\text{-Toluidin})_2]$	67	Braune, kleine rhomb. Platten	Co +	Cr 11,04 S 12,75	11,17 12,48
18.	$B \cdot [Cr(NCS)_4(p\text{-Phenetidin})_2]$	70	Dunkelbraun, mikrokrist.	Co +	Cr 10,41 S 12,04	10,32 11,92
19.	$B \cdot [Cr(NCS)_4(p\text{-Anisidin})_2]$	70	Braun, mikrokrist.	Co +	Cr 10,69 S 12,36	10,65 12,18
20.	$B \cdot [Cr(NCS)_4(p\text{-Xylidin})_2]$	70	Braun, mikrokrist.	Co +	Cr 10,73 S 12,41	10,92 12,24
21.	$B \cdot [Cr(NCS)_4(Dipyridyl)]$	88	Kleine, braune unregelm. Krist.	Co +	Cr 11,71 S 13,54	11,58 13,33
22.	$B \cdot [Cr(NCS)_4(\gamma\text{-Picolin})_2]$	93	Dunkelbraun, mikrokrist.	Co +	Cr 11,35 S 13,12	11,43 12,95

„A“ = $[Co(HD)_2(o\text{-Phenylendiamin})_2]^+$, „B“ = $[Co(HD)_2(m\text{-Phenylendiamin})_2]^+$.

Tabelle 2. Neue Komplexsalze vom Typus $[\text{Co}(\text{HD})_2(2\text{-Methyl-p-phenylendiamin})_2]X$

Nr.	Verbindung	Ausb., % d. Th.	Charakteristik	Analyse	
				ber.	gef.
1.	$C \cdot J$	55	Braunviolette, rechteck. Platten	Co 8,69 N 16,91	8,55 16,82
2.	$C \cdot \text{NCS}$	40	Braunviolette hexagonale Platten	Co 9,93 N 21,23	10,00 21,10
3.	$C_2 \cdot C_2O_4$	40	Rechteck. braunviolette Platten	Co 10,19 N 19,33	10,05 19,17
4.	$C \cdot \text{Pikrat} \cdot H_2O$	80	Gelbbraune, kleine Nadeln	Co 7,37 N 19,71	7,42 19,58
5.	$C \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2 H_2O$	50	Braunviolette Nadeln	S 14,42 Co + Cr 12,47	14,25 12,30
6.	$C \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]$	80	Hexagonale, braunviolette Platten	S 13,05 Co + Cr 11,03	12,75 10,85
7.	$C \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]$	83	Unregelmäßige, braune Platten	S 12,41 Co + Cr 10,73	12,16 10,58
8.	$C \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Phenetidin})_2]$	80	Braunviolette hexagonale Platten	S 11,73 Co + Cr 10,15	11,52 10,21
9.	$C \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Anisidin})_2]$	80	Rhomb. braunviolette Platten	S 12,04 Co + Cr 10,41	11,88 10,42
10.	$C \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Xylidin})_2]$	86	Rechteck. braune Platten	S 12,08 Co + Cr 10,69	11,97 10,80

„C“ = $[\text{Co}(\text{HD})_2(2\text{-Methyl-p-phenylendiamin})_2]^+$.

Tabelle 3. Neue Komplexsalze vom Typus $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{N-Dimethyl-p-phenylendiamin})_2]\text{X}$

Nr.	Verbindung	Ausb., % d. Th.	Charakteristik	Analyse	
				ber.	gef.
1.	$D \cdot \text{Br}$	50	Dunkelbraune Prismen	Co N	9,16 17,41 9,04 17,32
2.	$D \cdot \text{J}$	58	Rechteck., dunkelbraune Prismen	Co N	8,53 16,22 8,41 16,08
3.	$D \cdot \text{Pikrat} \cdot \text{H}_2\text{O}$	85	Gelbbraune, kleine Nadeln	Co N	7,28 19,02 7,14 18,85
4.	$D \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	50	Dunkelbraune, unregelmäßige Platten	Co + Cr S	12,33 14,26 12,20 14,12
5.	$D \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]$	91	Dunkelbraune, mikrokrist.	S Co + Cr	12,41 10,73 12,25 10,58
6.	$D \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]$	89	Dunkelbraune, hexagonale Platten	S Co + Cr	12,08 10,45 11,89 10,32
7.	$D \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Phenetidin})_2]$	92	Dunkelbraune, kleine Nadeln	S Co + Cr	11,43 9,89 11,37 9,86
8.	$D \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Anisidin})_2]$	87	Kleine, unregelmäßige dunkelbraune Krist.	S Co + Cr	11,73 10,15 11,69 10,19
9.	$D \cdot [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Xylidin})_2]$	81	Dunkelbraune, kleine Krist.	S Co + Cr	11,77 10,18 11,52 10,12

„D“ = $[\text{Co}(\text{HD})_2(\text{N-Dimethyl-p-phenylendiamin})_2]^+$.

Literatur

¹ A. Tschugaeff, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 2692 (1906); A. V. Ablov, Bull. Soc. chim. France [5] **7**, 151 (1940); Dokl. Akad. Nauk SSSR. **97**, 1019 (1955); R. Ripan, Cs. Várhelyi und B. Böhm, Stud. Univ. Babes-Bolyai, Chem. **1962** (1), **77**; R. Ripan, Cs. Várhelyi und L. Simon, Stud. Univ. Babes-Bolyai, Chem. **1963** (1), 123; Cs. Várhelyi und B. Böhm, Stud. Univ. Babes-Bolyai, Chem. **1964** (1), 55.

² R. Ripan, Cs. Várhelyi und B. Böhm, Stud. Univ. Babes-Bolyai, Chem. **1963** (1), 115.

³ Y. Nakatsuka und H. Inuma, Bull. Chem. Soc. Japan **11**, 48 (1936).

⁴ A. Nakahara, Bull. chem. Soc. Japan **28**, 473 (1955); R. Ripan, Cs. Várhelyi und E. Hamburg, Stud. Univ. Babes-Bolyai, Chem. **1964** (2), 33; Studii si Cercetari Chim. Fil. Cluj **14** (2), 227 (1963).

⁵ R. Blinc und D. Hadzi, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 4536.

⁶ Cs. Várhelyi und I. Gănescu, Mh. Chem. **98**, 472 (1967).

⁷ I. Gănescu, Cs. Várhelyi und D. Oprescu, Rev. Chim. Min. (Paris) **6**, 765 (1969).