

Sulfito- und Thiosulfato-Komplexe des Kobalts(III) mit α -Benzildioxim

Über α -Dioximinkomplexe der Übergangsmetalle,
52. Mitt.

Csaba Várhelyi*, Magda Somay, Antal Koch
und Ernő Grünwald

Chemische Fakultät, „Babeş-Bolyai“-Universität,
R-3400 Cluj-Napoca, Rumänien

(Eingegangen 28. März 1977)

*On the Dioximine Complexes of Transition Metals, 52.: Sulfito and Thiosulfato
Complexes of Cobalt(III) With α -Benzildioxime (diph · H₂)*

Some new ligand exchange reactions of $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ and $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^-$ complexes with N_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ and with aromatic and heterocyclic amines were carried out. A series of derivatives of the types $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)\text{X}]^{n-}$ ($\text{X} = \text{N}_3^-$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ or *amine*) and $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ were described and characterized. Some structural problems are resolved and discussed on the basis of UV and IR spectral data.

Von den stereoisomeren Benzildioximen (*syn*-, *amphi*- und *anti*-Form) ist aus sterischen Gründen nur das α -(*anti*)-Isomere für Chelatbildung geeignet. Das α -Benzildioxim bildet leicht fünfgliedrige Chelatringe mit einigen Übergangsmetallionen. Dieser Chelatbildner zeigt aber eine Reihe von Abweichungen in den physikalisch-chemischen Eigenschaften von denjenigen der aliphatischen und alicyclischen Dioxime.

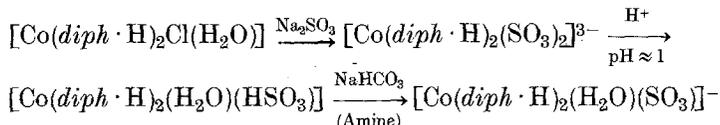
Die an die α -Dioxim-Gruppe gebundenen Phenyl-Reste verursachen eine sehr kleine Löslichkeit des α -Benzildioxims in Wasser und in Ethanol und schwächen die Elektronendichte an den N-Donoratomen. Diese Erscheinung führt zur Verminderung der Stabilität der Benzildioximinchelate im Vergleich mit den wohlbekannten Derivaten des Biacetyldioxims, Nioxims, usw.

Die ersten Kobalt(III)-chelate mit α -Benzildioxim* wurden von *Cambi* und *Malatesta*¹ und später von *Ablov* und *Syrzova*² beschrieben. Eine Reihe von Chelaten des Typs $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{amin})_2]X$ [„*diph* · H“ das einfach deprotonierte α -Benzildioxim: $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}(=\text{NOH})\text{—C}(=\text{N—O} \dots)\text{—C}_6\text{H}_5$] haben wir in vorhergehenden Arbeiten^{4,5} charakterisiert und die thermische Desaminierungskinetik bei der thermogravimetrischen Analyse untersucht⁶.

Syrzova und Mitarb.⁵ haben festgestellt, daß das Sulfito-ion in die innere Koordinationssphäre der Dioximinkomplexe des Rhodiums und des Kobalts leicht eingebaut werden kann. Wir haben nun Disulfito- und Halogenosulfito-Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{diox} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ und $[\text{M}(\text{diox} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)\text{X}]^{2-}$ dargestellt (*diox* · H₂ = Dimethylglyoxim, Monomethylglyoxim, Benzildioxim; X = Cl, Br, J).

In Fortsetzung unserer präparativen Arbeit über die Dioximin-Komplexe haben wir eine Reihe von neuen Anationsreaktionen des $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^-$ mit verschiedenen ein- und zweiwertigen Anionen und mit aromatischen bzw. heterocyclischen Aminen durchgeführt.

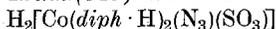
Der Sulfito-aquo-Komplex wurde nach dem Schema:



erhalten.

Die Substitution des Wassers gegen N_3^- , NCO^- , NCSe^- und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ führt zur Bildung von $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{N}_3)]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{NCO})]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{NCSe})]^{2-}$ und $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{S}_2\text{O}_3)]^{3-}$. Aus der wäßrigen Lösung dieser gemischten Chelate wurden verschiedene Komplexsalze durch doppelte Umsetzung mit Kationen des Hexammin-typs erhalten.

Metall- und Metall(III)-ammin-derivate der Säure



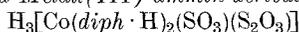
$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{N}_3)(\text{SO}_3)] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ^a, gelbbraune Nadelchen, (Ausb. 40 %),
 $\text{Ti}_2[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{N}_3)(\text{SO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^b, gelbe mikrokrist. Masse, (Ausb. 80 %),

* Abkürzungen für die α -Dioxime: *diox* · H₂ = α -Dioxim (allgemein); *dmg* · H₂ = Dimethylglyoxim (Biacetyldioxim); *diph* · H₂ = α -Benzildioxim. Abkürzungen für die basischen Liganden (im Sinne der IUPAC-Regel D-2.4): *an* = Anilin; *cla* = m-Chloranilin; *det* = N,N-Diäthylanilin; *en* = Äthyldiamin; α -*n* = α -Naphthylamin; β -*n* = β -Naphthylamin; *phen* = o-Phenanthrolin; *phtd* = p-Phenetidin; β -*pc* = β -Picolin; *py* = Pyridin; *thur* = Thioharnstoff; *p-tol* = p-Toluidin; *ur* = Harnstoff; *m-xy* = m-Xylidin.

^a Die Analyse (Co,S,H₂O) stützt die angegebene Formel.

^b Die Analyse (Co,S) stützt die angegebene Formel.

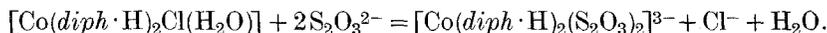
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 \cdot [\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{N}_3)(\text{SO}_3)]_3 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$, gelbe mikrokrist. Masse, (Ausb. 60 %),
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot [\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{N}_3)(\text{SO}_3)]_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$, gelbe mikrokrist. Masse, (Ausb. 50 %),
 $[\text{Cr}(\text{en})_3] \cdot [\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{N}_3)(\text{SO}_3)] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}^{\text{c}}$, gelbe mikrokrist. Masse, (Ausb. 70 %).

Metall- und Metall(III)-ammin-derivate der Säure

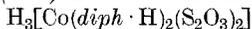
- $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{S}_2\text{O}_3)] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$, große unregelmäß. Platten, (Ausb. 50 %),
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot [\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{S}_2\text{O}_3)] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$, gelbe Dendrite, (Ausb. 60 %),
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{S}_2\text{O}_3)] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$, gelbe lanzenförmige Krist., (Ausb. 70 %),
 $[\text{Co}(\text{phen})_3] \cdot [\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{S}_2\text{O}_3)] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}^{\text{b}}$, gelbe mikrokrist. Masse, (Ausb. 80 %),
 $[\text{Co}(\text{en})_3] \cdot [\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{S}_2\text{O}_3)] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$, dunkelgelbe krist. Masse, (Ausb. 85 %),
 $[\text{Cr}(\text{en})_3] \cdot [\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{S}_2\text{O}_3)] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}^{\text{c}}$, hellgelbe mikrokrist. Masse, (Ausb. 80 %).

Es ist bemerkenswert, daß die Monoacido-pentammine und Diacido-tetrammine für diese Fällungsreaktionen ungeeignet sind. Die Alkalisalze wurden aus konzentrierten Lösungen kristallisiert.

Die Anationsreaktion des $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ -Nicht-elektrolytes mit überschüss. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ führt zur Bildung des Dithiosulfatosalzes:



Dieses Anion kann aus wäßrigen Lösungen durch Hexamminsalze gefällt werden.

Metall(III)-amminderivate der Säure

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$, braune mikrokrist. Masse, (Ausb. 80 %),
 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{phen})] \cdot [\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$, braune mikrokrist. Masse, (Ausb. 70 %),
 $[\text{Co}(\text{phen})_3] \cdot [\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$, hellbraune mikrokrist. Masse, (Ausb. 60 %),
cis- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2] \cdot [\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$, braune mikrokrist. Masse, (Ausb. 60 %).

^a Die Analyse (Co,S,H₂O) stützt die angegebene Formel.

^b Die Analyse (Co,S) stützt die angegebene Formel.

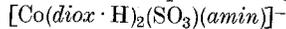
^c Die Analyse (Cr + Co,S,H₂O) stützt die angegebene Formel.

$[\text{Cr}(\text{en})_3] \cdot [\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}^e$, hellbraune mikrokrist. Masse, (Ausb. 75%),

$[\text{Cr}(\text{ur})_3] \cdot [\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}^e$, dunkelbraune mikrokrist. Masse, (Ausb. 85%).

In einer anderen Reihe von Versuchen wurden parallel die Wasseraustauschreaktionen des $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{HSO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ und des $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{dmg} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ mit verschiedenen aromatischen Aminen ($pK_b = 9-12$), Harnstoff, Thioharnstoff und mit Pyridinbasen untersucht. Diese Amine verdrängen leicht das Wasser aus den Sulfito-aquo-Komplexen.

Sulfito-ammino-Komplexe des Typs



$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{dmg} \cdot \text{H})_2(\text{p-tol})(\text{SO}_3)] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}^a$, gelbe Platten (aus *EtOH*), (Ausb. 50%),

$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{dmg} \cdot \text{H})_2(\text{cla})(\text{SO}_3)] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, gelbe Nadeln (aus Aceton), (Ausb. 32%),

$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{dmg} \cdot \text{H})_2(\text{xyl})(\text{SO}_3)] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}^a$, braune rhomb. Platten, (Ausb. 75%),

$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{dmg} \cdot \text{H})_2(\text{py})(\text{SO}_3)] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}^a$, braune rhomb. Platten, (Ausb. 70%),

$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{NH}_3)(\text{SO}_3)] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}^a$, braune Prismen, (Ausb. 75%),

$(\text{ur}) \cdot \text{H}[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{ur})(\text{SO}_3)] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}^a$, gelbe Prismen, (Ausb. 60%),

$(\text{thur}) \cdot \text{H}[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{thur})(\text{SO}_3)]^b$, braune Krist., (Ausb. 60%),

$(\text{py}) \cdot \text{H}[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{py})(\text{SO}_3)] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}^c$, schimmernde Platten, (Ausb. 62%),

$(\text{pic}) \cdot \text{H}[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{pic})(\text{SO}_3)]^b$, braune glänzende Prismen, (Ausb. 75%),

$(\text{p-tol}) \cdot \text{H}[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{p-tol})(\text{SO}_3)] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}^a$, braune Prismen, (Ausb. 65%),

$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{p-tol})(\text{SO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}^a$, glänzende Platten (aus gesätt. NH_4Cl -Lösung), (Ausb. 50%).

$(\text{an}) \cdot \text{H}[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{an})(\text{SO}_3)] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}^a$, braune Platten, (Ausb. 55%),

$(\alpha\text{-n}) \cdot \text{H}[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\alpha\text{-n})(\text{SO}_3)]^b$, braune Lanzetten, (Ausb. 35%),

$(\beta\text{-n}) \cdot \text{H}[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\beta\text{-n})(\text{SO}_3)]^b$, braunrote Prismen, (Ausb. 30%),

$(\text{det}) \cdot \text{H}[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{det})(\text{SO}_3)]^d$, dunkelbraune Prismen, (Ausb. 50%).

Es ist bemerkenswert, daß sehr schwache N-Basen, wie Nitroaniline, Nitro-toluidine, die Sulfanilsäuren ($pK_b = 14-16$), usw. für diese Reaktion ungeeignet sind.

Die umgekehrte Substitutionsreaktion, d. h. der Austausch der H_2O -Liganden aus $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2\text{X}(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NCO}, \text{NCS}, \text{NCSe}$) mit SO_3^{2-} bzw. mit $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, führt nicht zur Bildung der $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)\text{X}]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{S}_2\text{O}_3)\text{X}]^{2-}$. In allen Fällen entstehen nur $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_3)]^-$, $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$, $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ bzw. $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ -Derivate. Diese Erscheinung spricht für einen sehr erheblichen „*trans*“-Effekt der

^a Die Analyse ($\text{Co}, \text{S}, \text{H}_2\text{O}$) stützt die angegebene Formel.

^b Die Analyse (Co, S) stützt die angegebene Formel.

^c Die Analyse ($\text{Co}, \text{H}_2\text{O}$) stützt die angegebene Formel.

^d Die Analyse (Co) stützt die angegebene Formel.

^e Die Analyse ($\text{Co} + \text{Cr}, \text{S}, \text{H}_2\text{O}$) stützt die angegebene Formel.

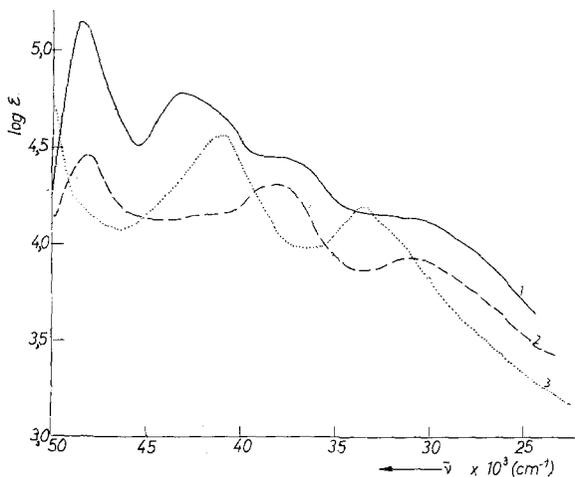


Abb. 1. Elektronenspektren einiger Komplexe des Typs $(amin) \cdot H[Co(diox \cdot H)_2(SO_3)(amin)]$.

Kurve 1: $(p-tol) \cdot H[Co(diph \cdot H)_2(SO_3)(p-tol)]$,

Kurve 2: $(py) \cdot H[Co(diph \cdot H)_2(SO_3)(py)]$,

Kurve 3: $NH_4[Co(dmg \cdot H)_2(SO_3)(py)]$

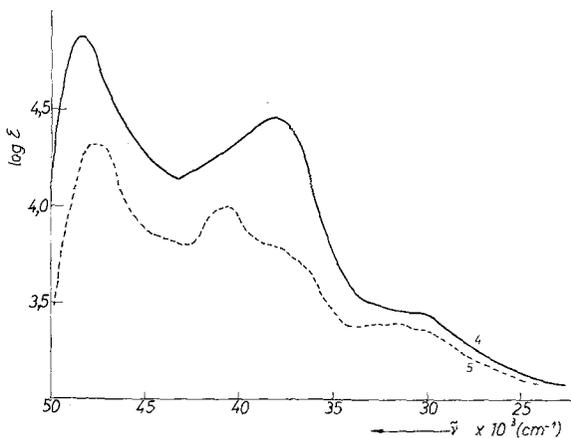


Abb. 2. Elektronenspektren einiger Komplexe des Typs $(amin) \cdot H[Co(diph \cdot H)_2(SO_3)(amin)]$.

Kurve 4: $(\gamma-pc) \cdot H[Co(diph \cdot H)_2(SO_3)(\gamma-pc)]$,

Kurve 5: $(thur) \cdot H[Co(diph \cdot H)_2(SO_3)(thur)]$

SO_3^{2-} - und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Gruppen im Vergleich mit demjenigen der Halogen- und Pseudohalogen-ionen.

Die Elektronenspektren einiger $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{dmg} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{amin})]$ - und $\text{amin} \cdot \text{H}[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{amin})]$ -Salze wurden in Methanol aufgenommen. Die Absorptionskurven folgen in allen Teilen dem Beerschen Gesetz.

In den Spektren der untersuchten Verbindungen sind die schwachen Kristallfeld-Übergangsbanden von den starken Ladungs-Überführungsbanden völlig überlagert.

Im Falle der analogen Biacetyldioxim- und Nioxim-Derivate treten im allgemeinen bei annähernd gleichen Wellenzahlen drei Absorptionsbanden auf. Im Vergleich mit denjenigen der Biacetyldioxim-Derivate sind die Absorptionsbanden der Nioximkomplexe ein wenig nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die Spektren der Benzildioximine zeigen einige Abweichungen. Die Verschiebung der Absorptionsbanden nach niedrigeren Wellenzahlen ist viel erheblicher. Die erste Bande tritt bei 48–49 kK auf, die zweite erscheint nur als ein Inflexionspunkt, begleitet von einer neuen anderen Bande. Die dritte Bande der $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{amin})]^-$ -Komplexe ist in einigen Fällen als Inflexionspunkt erkennbar.

Die Position der drei Banden kann auch mit derjenigen der $[\text{Co}(\text{diox} \cdot \text{H})_2(\text{amin})_2]^+$ -Derivate verglichen werden.

Die mittleren Werte der Wellenzahlen der oben erwähnten drei Absorptionsbanden der Dioximchelate des Kobalts(III) sind in Tab. I zusammengestellt.

Tabelle I. Mittelwerte der Wellenzahlen der UV-Absorptionsbanden der Komplexverbindungen des Typs $[\text{Co}(\text{diox} \cdot \text{H})_2\text{XY}]$, (kK)

$\text{diox} \cdot \text{H}$	$X = \text{SO}_3, Y = \text{Amin}$			$X = Y = \text{Amin}$		
	a	b	c	a	b	c
$\text{dmg} \cdot \text{H}$	50	41,4	33,8	49,1	39,9	32,7*
$\text{niox} \cdot \text{H}$	50	40,7	33,2	—	—	—
$\text{diph} \cdot \text{H}$	48,6	37,7	31,0	49,3	38,6	31,5*

* Nicht veröffentlicht.

Wie aus ihr ersichtlich, führt die Substitution eines Aminligandes in den $[\text{Co}(\text{diox} \cdot \text{H})_2(\text{amin})_2]^+$ -Komplexen durch eine SO_3 -Gruppe zur Verschiebung der Absorptionsbanden nach höheren Wellenzahlen („ $\text{diox} \cdot \text{H}'' = \text{dmg} \cdot \text{H}, \text{niox} \cdot \text{H}$).

Tabelle 2. IR-Absorptionsbanden einiger Sulfito- und Thiosulfato-Derivate

	1*	2	3	4	5	6	7
ν O—H	3380—3460 m	3200—3500 s	3300—3500 s	—	3300—3500 s	—	—
ν N—H	3270 m 3150 s	—	3270 m 3180 m	3180 s	—	—	—
ν_{as} N ₃	—	—	—	—	2035 ss	—	—
δ O—H...O	1730—1800 sch	1760—1780 sch	1680—1750 sch	1730—1800 sch	1740—1820 sch	—	—
δ NH ₂	1620 s	1670 s	1630 s	—	1640 m	—	—
δ OH ₂	—	1645 s	—	—	—	—	—
ν C=N (Oxim)	1580 ss	1550 s	1580 s	1550 s	1550 ss	—	—
	—	—	1550 s	—	—	—	—
ν_2 N ₃	—	—	—	—	1340 m	—	—
ν N—OH	1240 ss	1300 ss	1300 ss	1300 ss	1300 s	—	—
(Oxim)	—	—	—	—	—	—	—
ν S—O	1090—1120 ss	1080—1110 s	1020 s	1100 m	1090 m	980—1030 ss	1115—1140 ss
ν N—O (Oxim)	—	1145 ss	1135 ss	1135 ss	1135 s	—	—
ν S—O	980 s	965 ss	970 s	980 ss	970 ss	890—950 ss	1002 ss
γ O—H	—	—	—	—	—	—	—
δ SO ₂	625 ss	635 m	600—620 s	635 ss	650 s	655 ss	655 s
	—	600 m	—	—	—	—	670 s
δ SO ₂	530 s	455 s	480 m	470—485 m	465 m	530 s	546 ss
ν Co—N	—	525 m	520 m	525 m	445 m	495 s	535 s
ν S—S	—	—	—	—	515 m	—	—
	—	—	—	—	—	—	460 m
	—	—	—	—	—	—	440 m

* 1: NH₄[Co(dmg) · H₂(phtd)(SO₃) · 4 H₂O, 2: Na₃[Co(diph) · H₂(SO₃)₂] · 9 H₂O, 3: NH₄[Co(diph) · H₂(NH₃)(SO₃)] · 3 H₂O, 4: (det) · H[Co(diph) · H₂(det)(SO₃)], 5: Na₂[Co(diph) · H₂(N₃)(SO₃)] · 8 H₂O, 6: CaSO₃, 7: K₂S₂O₃.

Im Falle der Benzildioximine kann man die umgekehrte Erscheinung beobachten.

Die Infrarotspektren einiger Benzildioximin- und Biacetyldioximin-Komplexe wurden in KBr-Preßlingen untersucht. Die wichtigsten IR-Absorptionsbanden sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Die charakteristischen Schwingungsfrequenzen des koordinierten Biacetyldioxims: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, $\nu_{\text{N}-\text{OH}}$ und $\nu_{\text{N}-\text{O}}$ erscheinen bei 1560—1570 cm^{-1} (s), 1240 cm^{-1} (s. s.) und 1090—1100 cm^{-1} (s. s.).

Im Falle der Benzildioximin-Derivate erscheinen die $\nu_{\text{N}-\text{OH}}$ - und $\nu_{\text{N}-\text{O} \cdots}$ -Frequenzen bei höheren Wellenzahlen: 1295—1300 cm^{-1} (s) bzw. bei 1135—1140 cm^{-1} . Die Anwesenheit der mit der C=N-Doppelbindung konjugierten Phenylgruppen gibt der N—O-Bindung Doppelbindungscharakter infolge der Delokalisierung des π -Systems. Diese ist die Ursache der Verschiebung der N—O-Frequenzen.

Die bei 2300—2400 cm^{-1} (schw) bzw. bei 1700—1800 cm^{-1} (schw) auftretende schwache Banden sind den $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ -Valenzschwingungsfrequenzen bzw. den O—H \cdots O-Deformationsfrequenzen der starken intramolekularen O—H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen zuzuordnen. Diese Erscheinung bestätigt die koplanare Anordnung der $\text{Co}(\text{diox} \cdot \text{H})_2$ -Gruppe bzw. die *trans*-geometrische Konfiguration der $[\text{Co}(\text{diox} \cdot \text{H})_2 \text{X Y}]$ -Komplexe⁶.

Der SO_3 -Ligand, wie die anderen XY_3 -Atomgruppen, mit einer pyramidalen Struktur, gehört zur C_{3v} -Symmetriegruppe und besitzt vier IR- und Raman-aktiven Schwingungsfrequenzen: $\nu_1 = 960$ bis 1010 cm^{-1} , $\nu_2 = 620$ —630 cm^{-1} , $\nu_3 = 933$ —960 cm^{-1} und $\nu_4 = 469$ bis 495 cm^{-1} . (Im Falle der Alkalisulfite gemessen⁷.)

In den Sulfito-Komplexen mit $\text{M}-\text{O}-\text{SO}_2$ -Bindung wird die Symmetrie der SO_3 -Gruppe zu C_s oder C_1 erniedrigt; damit werden die ν_1 - und ν_3 -Valenzschwingungsfrequenzen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Im Falle einer Koordination durch das Schwefelatom werden die oben erwähnten Frequenzen nach höheren Werten verschoben. In den IR-Spektren der Sulfito-biacetyldioximinkomplexe ist eine Überlagerung der ν_1 - und ν_3 -Frequenzen mit denjenigen der $\nu_{\text{N}-\text{O} \cdots}$ und $\gamma_{\text{O}-\text{H}}$ zu erkennen ($\nu_1 = 1090$ —1130 cm^{-1} , $\nu_3 = 960$ —980 cm^{-1}). Im Falle der analogen Benzildioximin-Derivate ist keine Überlagerung erkennbar. Diese Beobachtung bestätigt eine Co-sulfit-Bindung durch das Schwefelatom.

Was die Thiosulfato-Gruppe betrifft, gehört diese auch zu der C_{3v} -Symmetrieklasse mit sechs IR- und Raman-aktiven Schwingungsfrequenzen: $\nu_1(\text{S}-\text{S}) = 447$ cm^{-1} , $\nu_2(\text{S}-\text{O}) = 1004$ cm^{-1} , $\nu_3(\text{SO}_2) = 670$ cm^{-1} , $\nu_4(\text{S}-\text{O}) = 1106$ cm^{-1} , $\nu_5(\text{SO}_2) = 538$ cm^{-1} , $\nu_6 = 339$ cm^{-1} .

Bei Komplexbildung mit starken $\text{M}-\text{S}-\text{SO}_3$ -Bindungen erniedrigt sich die Symmetrie zu C_1 und damit werden die Thiosulfatfrequenzen

nach höheren Wellenzahlen verschoben oder aufgespalten ($\nu_1 = 450\text{--}490\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1010\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$, $\nu_4 = 1140\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$). Die ν_4 sind von der $\nu\text{N—O}\cdots$ des Benzildioxims übergelagert. Die ν_3 - und ν_5 -Deformationsfrequenzen der Thiosulfatogruppe sind durch den Koordinationseffekt beeinflusst⁸.

Die IR-Spektraldaten sprechen für eine Co—S-Bindung in den oben erwähnten Thiosulfato-Komplexen.

Die $\nu\text{N—H}$ -Valenzschwingungsfrequenzen der koordinierten primären Amine liegen bei 3250 cm^{-1} (s) bzw. bei $3150\text{--}3170\text{ cm}^{-1}$ (s).

Die Co—N(*amin*)-Bindung hat dann einen stark kovalenten Charakter. Im Spektrum des Azido-sulfito-Komplexes erscheinen die $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Frequenzen bei 2080 cm^{-1} und zeigen eine stark kovalente Co—N₃-Bindung an. Die anderen Azido-Frequenzen: $\nu_{\text{s}}\text{N}_3 = 1300\text{ cm}^{-1}$, $\delta\text{N}_3 = 620\text{--}650\text{ cm}^{-1}$, $\delta\text{Co—N—N} = 300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ sind wegen Überlagerung der Schwingungsfrequenzen der anderen Liganden schwer zu erkennen⁹.

Experimenteller Teil

Darstellung von α -Benzildioxim

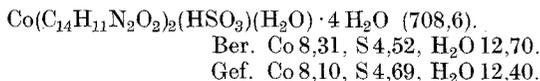
40 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ werden in 100 ml Wasser aufgelöst und mit 80 g NaOH in 500 ml Wasser unter Kühlung behandelt. Dann werden 50 g feingepulv., mit 30—40 ml *EtOH* befeuchtetes Benzil zugesetzt. Das Benzil löst sich langsam auf; nach 3—4 Tagen wird filtriert und das α -Benzildioxim mit einem starken CO_2 -Strom ausgefällt; Schmp. (aus *EtOH*) 230°C .

Darstellung des $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ -Nichtelektrolytes

0,2 Mol α -Benzildioxim und 0,1 Mol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werden unter Rückfluß mit 800 ml *MeOH* erhitzt. Innerhalb einer Stunde werden 50—60 ml 30proz. H_2O_2 in kleinen Portionen zugegeben. Nach dem Erkalten wird filtriert und mit 0,5 l konz. HCl angesäuert. Die braune, schimmernd-krist. Dichlorosäure $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2\text{Cl}_2]$ wird abgesaugt und mit heißem Wasser in das hellbraune, schwerlösliche $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ übergeführt; Ausb. 80 % d. Th.

Darstellung von $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{HSO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

0,1 Mol $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ werden in 250 ml verd. *EtOH* (1:1) mit 0,2 Mol Na_2SO_3 20—30 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Die gelbe Lösung von $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)_2]$ wird mit verd. HClO_4 angesäuert. Das Bisulfitochelat scheidet sich in schimmernden, gelben, unregelmäßigen Platten aus; Ausb. 80—85 % d. Th.



$[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{N}_3)]^{2-}$ und $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{S}_2\text{O}_3)]^{3-}$ -Lösungen

Je 50 mMol des Hydrogensulfito-Komplexes werden in 150 ml verd. *MeOH* (1:1) und 25 mMol Na_2CO_3 aufgelöst; dann werden 50 mMol NaN_3 bzw.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zugegeben. Es bilden sich nach Erwärmen dunkelbraune Lösungen der genannten Zwischenprodukte.

$[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ -Lösung

50 mMol $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ und 100 mMol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ werden in 200 ml *MeOH* (1:1) auf dem Wasserbade 20–30 Min. erwärmt. Die entstehende dunkelbraune Lösung wird nach Filtrieren zu doppelten Umsetzungsreaktionen verwendet.

Darstellung von Hexammin-kobalt(III)- bzw. -chrom(III)-salzen der
 $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2\text{XY}]$ -Komplexe

10 mMol Hexamminsalze des Kobalts(III) bzw. des Chroms(III) werden in 150–200 ml Wasser gelöst und mit 10 mMol $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{N}_3)]$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{S}_2\text{O}_3)]$ bzw. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ in 50 ml verd. *MeOH* (1:1) behandelt. Die ausgeschiedenen kristallinen Substanzen werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Amin · $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{amin})]$ -Salze

5 mMol $[\text{Co}(\text{diph} \cdot \text{H})_2(\text{HSO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ in 50–60 ml *EtOH* werden auf dem Wasserbade mit 10–15 mMol *Amin* in 10 ml *EtOH* erwärmt. Es scheiden sich charakteristische, schöne Kristalle aus. Die krist. Fällungen werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{dmg} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{amin})] \cdot n \text{H}_2\text{O}$

10 mMol $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{dmg} \cdot \text{H})_2(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ in 20–25 ml Wasser werden auf dem Wasserbade mit 10 mMol *Amin* in 10–15 mMol Alkohol 20–25 Min. erwärmt, dann mit überschüss. Aceton ausgefällt. Zur Reinigung werden die Rohprodukte in 15–20 ml Wasser gelöst und mit Aceton wieder ausgefällt. Die krist. Massen werden mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet.

Literatur

- ¹ *L. Cambi und L. Malatesta*, Gazz. chim. ital. **69**, 547 (1939).
- ² *A. V. Ablov und G. P. Syrzova*, J. Neorg. Khim. **7**, 2066 (1962); *G. P. Syrzova und Nguen Zui Liung*, J. Neorg. Khim. **15**, 1027 (1970); **16**, 704 (1971).
- ³ *R. Ripan, Cs. Várhelyi und B. Böhm*, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. **10** (1), 87 (1965); Anal. Sti. Univ. „Al. I. Cuza“, Iaşi, Sect. I. **11** (1), 15 (1965).
- ⁴ *J. Zsákó, Cs. Várhelyi und E. Kékedy*, J. inorg. nucl. Chem. **32**, 2999 (1970).
- ⁵ *G. P. Syrzova und T. S. Bolgar*, J. Neorg. Khim. [russ.] **17**, 2719 (1972); **18**, 2706 (1973); *G. P. Syrzova*, l. c. **15**, 1308 (1970); *G. P. Syrzova und N. N. Ceban*, l. c. **18**, 749 (1973).
- ⁶ *A. Nakahara*, Bull. chem. Soc. Japan **28**, 473 (1955); *R. Ripan, Cs. Várhelyi und E. Hamburg*, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. **8** (2), 33 (1964).
- ⁷ *A. Simon und K. Waldmann*, Z. phys. Chem. **204**, 235 (1955); *B. Nyberg und B. Larsson*, Acta Chem. Scand. **27**, 63 (1973).
- ⁸ *E. P. Bertin, R. B. Penland, S. Mizushima, C. Curran und J. V. Quagliano*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3821 (1959); *E. A. Miller und C. H. Wilkins*, Anal. Chem. **24**, 1253 (1952); *H. Siebert*, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 210 (1954).
- ⁹ *W. Beck, W. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer und K. Feldl*, Chem. Ber. **100**, 2335 (1967).