

Neue Kobalt(III)-chelate mit Äthylendiimino-bis-acetylaceton

Von

Csaba Várhelyi und Ion Gănescu

Laboratorien für Anorganische Chemie,
Babes-Bolyai-Universität, Cluj-Napoca, und Universität Craiova, Rumänien

Mit 2 Abbildungen

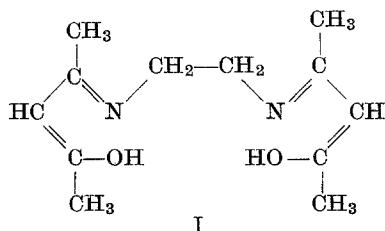
(Eingegangen am 12. November 1976)

New Cobalt(III) Chelates With Ethylenediiimino-bis-acetylacetone

Three new cobalt(III) chelates of the type $[\text{Co}(\text{ec})(\text{amine})_2]^+$ ($\text{ec} \cdot \text{H}_2$ = the tetradentate *Schiff* base: ethylenediiimino-bis-acetylacetone, *amine* = ethylamine, n-propylamine, allylamine) were obtained by air oxidation of the components in dil. alcoholic solutions. 30 new complex salts of these chelates were prepared by double decomposition reactions.

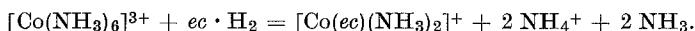
From spectroscopical investigations in the UV and IR regions some structural problems are resolved and discussed.

Durch Kondensation einiger aliphatischer Diamine, wie Äthylen-diamin, 1,2- und 1,3-Propylen-diamin mit Acetylaceton, Benzoylaceton, Dibenzoylmethan entstehen bis-*Schiff*sche Basen, z. B. aus Äthylen-diamin und Acetylaceton das Äthylendiimino-bis-acetylaceton ($\text{ec} \cdot \text{H}_2$).



Die Enolform ($\text{ec} \cdot \text{H}_2$, I) dieser Verbindung ist ein vierzähniger Chelatbildner und gibt verschiedene Farb- und Fällungsreaktionen mit Übergangsmetallionen¹.

Die Substitution dieser Base mit Luteo- bzw. Roseo-Salzen gibt ein Chelat des dreiwertigen Kobalts:

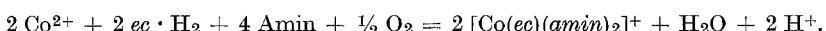


Mit Co(II) wurde auch ein Nichtelektrolyt: $[\text{Co}(\text{ec})(\text{H}_2\text{O})_2]$ unter Luftabschluß erhalten².

Die Oxydation der Diaquo-Verbindung mit H_2O_2 in Anwesenheit von Pyridinbasen führt zur Darstellung von Diaminderivaten:



Wir haben gefunden, daß gemischte $[\text{Co}(\text{ec})(\text{amin})_2]X$ -Komplexe mit aromatischen und aliphatischen Aminen in der inneren Koordinationssphäre leicht durch direkte Synthese, d. h. durch Luftoxydation der Komponenten in wäßr.-alkoholischen Lösungen entstehen.



Für diesen Zweck können aromatische Amine mit $\text{p}K_b$ -Werten von 9—12 (Anilin, Alkyylaniline, Alkoxyaniline, Naphthylamine, usw.) verwendet werden; sehr schwache Basen, wie Nitroaniline, Nitrotoluidine, Nitronaphthylamine, Anthranil- und Sulfanilsäuren ($\text{p}K_b = 14$ —16), sind dafür ungeeignet^{3, 4}.

Die aliphatischen Amine, welche stärkere Basen sind, koordinieren sich unter diesen Bedingungen leicht an Kobalt.

In der vorliegenden Untersuchung haben wir drei neue Tetradentat-Chelate dargestellt, und zwar mit Äthylamin, n-Propylamin und Allylamin ($\text{p}K_b$ -Werte 3,5—4,5^{5, 6}), die wir in Form einer Stammlösung der Acetate der doppelten Umsetzung mit Jodid, Perchlorat, Thiocyanat und Selenocyanat unterwarfen. Diese 12 Salze mit farblosen Anionen entstanden mit einer Gesamtausbeute von 60—70%, sie bildeten gelbbraune bis braune Kristalle, die analysenrein erhalten wurden (Co wurde durch Verglühen zu Co_3O_4 bestimmt, N nach Dumas) und in Wasser leicht löslich sind.

Viel weniger löslich sind die gelbbraunen Pikrate; sie ähneln darin den Salzen einiger Komplexsäuren, wie $\text{H}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, $\text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4\text{Y}_2]$ ($\text{Y} = \text{Amin}$).

Durch doppelte Umsetzung unserer drei neuen Tetradentat-Chelate mit Salzen vom Typ $\text{Y} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4\text{Y}]$ (mit $\text{Y} = \text{Anilin, p-Toluidin, p-Anisidin, p-Phenetidin oder Morphin}$) erhielten wir weitere 15 Salze in Ausbeuten von 70—80%. Auch diese Salze wurden analysenrein dargestellt (Co + Cr als Summe von $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$, N nach Dumas, S als BaSO_4).

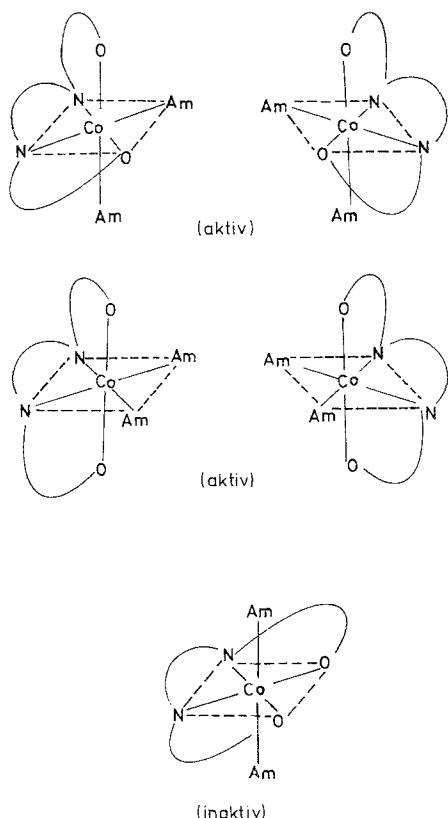


Abb. 1. Die stereoisomeren Formen der Komplektionen des Typs:
 $[\text{Co}(\text{ec})(\text{amin})_2]^+$

Tabelle 1. Absorptionsspektraldata der Komplexverbindungen des Typs:
 $[\text{Co}(\text{ec})(\text{amin})_2]\text{ClO}_4$

Amin	$\tilde{\nu}_1$	$\log \epsilon_1$	$\tilde{\nu}_2$	$\log \epsilon_2$	ν_3	$\log \epsilon_3$
Allylamin	29 200	3,55	35 500—37 000 <i>i</i>	3,3—3,5	42 000	4,25
n-Propylamin	29 200	3,80	36 000—38 000 <i>i</i>	3,7—3,9	43 500—44 000	4,6
Äthylamin	29 200	4,20	35 000—38 000 <i>i</i>	3,9—4,2	42 500—43 000	4,9

i = Inflexionspunkt, $\tilde{\nu}$ = in cm^{-1} .

Diese Tetridentat-Chelate können in fünf stereoisomeren Formen (zwei Paare von optischen Antipoden und eine inaktive *trans*-Form) auftreten (Abb. 1). Wir nehmen an, daß bei der Synthese nur das inaktive Isomere, welches vom energetischen Standpunkt aus die beständige Modifikation ist, entsteht.

Im Falle des $[Co(ec)(NH_3)_2]X$ wurden einige sehr unbeständige

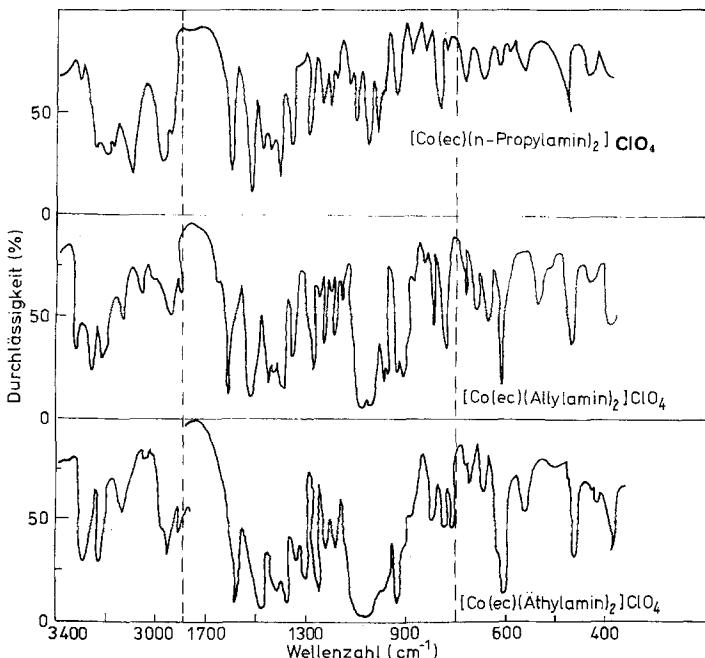


Abb. 2. Die Ultrarotspektren der Komplexe des Typs $[Co(ec)(amin)_2]ClO_4$

optisch aktive Modifikationen durch Diastereomersalzausbildung isoliert. Diese Isomeren racemisieren sich sehr rasch².

Über Einzelheiten geben die Autoren auf Anfrage gerne Auskunft.

Die UV-Spektren der drei Perchlorate sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Zu ihren IR-Spektren (Abb. 2) diskutieren wir die Schwingungsfrequenzen der koordinierten *Schiff'schen* Base bzw. der Aminliganden.

Nach *Ueno* und *Martell*⁷ ist die im Spektrum des freien, nichtkoordinierten „*ec · H₂*“ bei 1550 cm^{-1} auftretende Bande der $\nu_{C=N}$ -Valenzschwingungsfrequenz zuzuordnen. Diese Bande ist bei den Ni(*ec*)-, Pd(*ec*)- und Cu(*ec*)-Chelaten nach 1520 — 1530 cm^{-1} verschoben. Die $\nu_{C=N}$ -Valenzschwingungsfrequenzen treten bei den $[Co(ec)(amin)_2]$ -

Perchloraten bei 1521—1522 cm⁻¹ auf. Eine andere wichtige IR-Absorptionsbande des „ec · H₂“ ist jene der CO-Gruppen. Im Falle der freien, nichtkoordinierten Base liegen die ν_{C=O}-Frequenzen bei 1143 cm⁻¹. Bei Koordination zu Ni(II), Cu(II), Pd(II) verschieben sich diese ν_{C=O}-Valenzschwingungsfrequenzen nach niedrigeren Wellenzahlen (1122 bzw. 1113 cm⁻¹). Im Falle der oben erwähnten Kobalt(III)-Komplexe wurden die ν_{C=O}-Frequenzen bei 1119 bzw. 1121 cm⁻¹ gefunden.

Diese Erscheinung ist ein direkter Beweis für den kovalenten Charakter der Co—N- und Co—O-Bindung.

In diesen Spektrogrammen liegen die ν_{N-H}-Valenzschwingungsfrequenzen bei 3250—3280 und 3170—3180 cm⁻¹ (Verschiebung gegen die freien, nichtkoordinierten Amine um 150—200 cm⁻¹). Die Co—N(Amin)-Bindung hat also kovalenten Charakter. Die ν_{C-H}-Schwingungsfrequenzen der CH₃-Gruppen um 2880, 2950 cm⁻¹ sind vom Koordinationseffekt nicht beeinflußt.

Experimenteller Teil

Darstellung von Äthylendiimino-bis-acetylaceton

2 Mol Acetylaceton (200 g) werden mit 1 Mol Äthylendiamin (60 g) tropfenweise behandelt. Die *Schiff'sche* Base kristallisiert aus der gekühlten Lösung in hellgelben Schuppen. Die Masse wird aus heißem Wasser umkristallisiert. Ausb. 60—70%. Schmp. 111 °C (Lit.¹ 111 °C).

[Co(ec)(amin)₂]-acetat-Lösungen

7,5 g Co(CH₃COO)₂ · 4 H₂O (30 mMol) werden in 50 ml Wasser gelöst und mit einer Mischung von 6,75 g ec · H₂ (30 mMol) und 60 mMol Amin (2,7 g Äthylamin, 3,5 g n-Propylamin bzw. 3,4 g Allylamin) in 125 ml Methanol behandelt. Die braune Flüssigkeit wird mit einem starken Luftstrom 3—4 Stdn. oxidiert, dann filtriert, mit verd. Äthanol (1 : 3) auf 200 ml Volumen aufgefüllt. Je 50 ml dieser Stammlösungen enthalten annähernd 7,5 mMol [Co(ec)(amin)₂]-acetat.

[Co(ec)(amin)₂]-Salze

Für die doppelten Umsetzungsreaktionen verwendet man je 50 ml Stammlösung und 10proz. KJ-, NaClO₄-, KCNS- und KCNSe-Lösung bzw. 1proz. Pikrinsäure, 1proz. amin · H[Cr(NCS)₄-(amin)₂]- in Wasser bzw. in verd. Äthanol (1 : 1).

Die Reineckesalz-analogen Verbindungen: amin · H[Cr(NCS)₄Y₂] wurden aus entwässertem K₃[Cr(NCS)₆] und unseren Aminen (Y) in der Schmelze erhalten^{8, 9}.

Die [Co(ec)(amin)₂]-Komplexsalze mit aliphatischen Monoaminen sind viel leichter löslich in Wasser als die entsprechenden Derivate mit aromatischen und heterocyclischen Aminen.

Literatur

- ¹ *L. Combes*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **108**, 1252 (1889).
- ² *G. T. Morgan* und *D. M. Smith*, J. Chem. Soc. **125**, 1996 (1924); **127**, 2030 (1925).
- ³ *R. Ripan*, Cs. Várhelyi und A. Nyesö, Z. anorg. Chem. **341**, 103 (1965).
- ⁴ Cs. Várhelyi, C. Stanisav und E. Hamburg, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. **14** (2), 71 (1969).
- ⁵ A. G. Evans und S. J. Hamann, Trans. Faraday Soc. **49**, 1284 (1953).
- ⁶ G. Girault-Vezlearschi, Bull. soc. chim. France **1956**, 577.
- ⁷ K. Ueno und A. E. Martell, J. Phys. Chem. **59**, 998 (1955); **60**, 1270 (1956).
- ⁸ Cs. Várhelyi und I. Gănescu, Mh. Chem. **98**, 472 (1967).
- ⁹ I. Gănescu, Cs. Várhelyi, G. Brînzan und L. Boboc, Mh. Chem. **106**, 1071 (1975).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. I. Gănescu
Laboratorium für Anorganische Chemie
Universität Craiova
Str. A. I. Cuza 13
R-1100 Craiova
Rumänien