

Komplexchemisches Verhalten von funktionellen Derivaten
des 2-Äthyl-pyridins. VI¹⁾

Das β -(Bis-phenyl-phosphino)-äthyl-pyridin-(2)

Von E. UHLIG und M. MAASER

Mit 2 Abbildungen

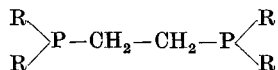
Inhaltsübersicht

β -(Bis-phenyl-phosphino)-äthyl-pyridin-(2) (PhPÄP) bildet mit Salzen des Nickel(II), Kobalt(II) und Zink(II) vorwiegend 1,1-Komplexe, denen auf Grund ihres physikalischen Verhaltens eine verzerrt tetraedrische Struktur zugeschrieben wird. Eine Ausnahme macht dabei die diamagnetische Verbindung $\text{Ni}(\text{PhPÄP})(\text{NCS})_2$. Diamagnetismus zeigen auch die 1,2-Komplexe $\text{Ni}(\text{PhPÄP})_2\text{J}_2$ und $[\text{Ni}(\text{PhPÄP})_2](\text{ClO}_4)_2$. Sie sind wahrscheinlich verzerrt oktaedrisch bzw. planar-quadratisch gebaut. Von Kupfer(I) konnten die Komplexe $\text{Cu}(\text{PhPÄP})\text{Cl}$ und $\text{Cu}(\text{PhPÄP})\text{Br}$ dargestellt werden.

Summary

β -(Bis-phenyl-phosphino)-ethyl-pyridine-(2) (PhPED) reacts with Ni(II), Co(II) and Zn salts forming predominantly 1,1 complexes which are supposed to have a distorted tetrahedral configuration. $\text{Ni}(\text{PhPED})(\text{NCS})_2$, however, is diamagnetic, and also the 1,2 complexes $\text{Ni}(\text{PhPED})_2\text{J}_2$ and $-(\text{ClO}_4)_2$; these have probably a distorted octahedral and planar-quadratic, respectively, structure. The Cu(I) complexes $\text{Cu}(\text{PhPED})\text{Cl}$ and $-\text{Br}$ have been prepared, too.

Ditertiäre Phosphine wie I, II und III bilden mit Nickel(II)-Salzen 1,1- und 1,2-Komplexe²⁾³⁾⁴⁾. Dabei sind die letzteren diamagnetisch und besitzen im Falle der Anwesenheit von Halogenidionen wahrscheinlich eine



I: $\text{R} = \text{CH}_3$

II: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (Ä)

III: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (Ph)

¹⁾ V. Mitteilung: E. UHLIG, J. CSÁSZÁR u. M. MAASER, Z. anorg. allg. Chem. **331**, 324 (1964).

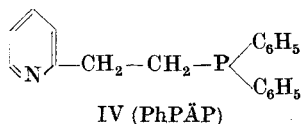
²⁾ J. CHATT u. F. HART, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1378.

³⁾ E. WYMORE u. J. BAILAR, J. inorg. nucl. Chem. **14**, 42 (1960).

⁴⁾ G. BOOTH u. J. CHATT, J. chem. Soc. [London] **1965**, 3238.

verzerzt oktaedrische Struktur. Die 1,1-Komplexe, die hinsichtlich ihrer Bildungstendenz im allgemeinen die 1,2-Chelate übertreffen, konfigurieren planarquadratisch. Jedoch existiert das $\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{PPh}_2)\text{Cl}_2$ in 2 Formen, von denen die eine anomalen Paramagnetismus aufweist. BOOTH und CHATT⁴⁾ halten es nicht für ausgeschlossen, daß es sich dabei um eine Molekülverbindung handelt, die $\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{PPh}_2)\text{Cl}_2$ als planarquadratisches diamagnetisches und als verzerzt tetraedrisches bzw. oktaedrisches paramagnetisches Isomeres nebeneinander enthält⁵⁾. Während sich also bei dem Liganden III die Möglichkeit der Existenz von paramagnetischen Nickelkomplexen nur andeutet, bildet das α, α -Dipyridyl(dipy) mit dem gleichen Zentralatom nur spinfreie Chelate, und im Gegensatz zu den Koordinationsverbindungen der Liganden I bis III dominieren die Komplextypen $\text{Ni}(\text{dipy})_3\text{X}_2$ und $\text{Ni}(\text{dipy})_2\text{X}_2$ eindeutig über $\text{Ni}(\text{dipy})\text{X}_2$ ⁶⁾ (X = einwertiges Anion). III und dipy können also als Liganden von recht unterschiedlichem Charakter angesehen werden, und uns interessierte nun die Frage nach dem Verhalten von Chelatliganden, die eine Mittelstellung zwischen beiden einnehmen. Wir synthetisierten daher das β -(Bis-phenylphosphino)-äthyl-pyridin-(2) (IV) und untersuchten sein Verhalten gegenüber Nickel(II)-, Kobalt(II)-, Zink(II) und Kupfer(I)-Verbindungen.

Bei der Reaktion von Nickel(II)-perchlorat mit IV in n-Butanol bilden sich gelbe Kristalle von $\text{Ni}(\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P})_2(\text{ClO}_4)_2$. Der Diamagnetismus, der 1, 2-



Elektrolytecharakter der Verbindung in Aceton (Tab. 1), sowie das Auftreten von nur einer Absorptionsbande im Lösungsspektrum zwischen 400 und 1000 nm (Abb. 1), weisen diese Verbindung als ein Analogon zum



aus. Wir sprechen ihr daher eine planarquadratische Struktur zu, wobei eine Transanordnung aus sterischen Gründen am wahrscheinlichsten ist (V). Ein orangefarbener, diamagnetischer 1,2-Komplex entsteht auch bei der Umsetzung von Nickel(II)-jodid mit IV in Äthanol. Die molare Leitfähigkeit in nicht zu verdünnten acetonischen Lösungen (Tab. 1) deutet hier jedoch auf unvollständige Dissoziation hin. Man wird daher vor allem für den festen Zu-

⁵⁾ Vgl. dazu den von B. KILBOURN, H. POWELL u. J. DARBYSHIRE (Proc. chem. Soc. [London] 1963, 207) strukturell aufgeklärten Komplex $\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}]\text{Br}_2$.

⁶⁾ J. BROOMHEAD u. F. DWYER, Austral. J. Chem. 14, 250 (1961).

stand mit einer oktaedrischen Koordination unter Beteiligung der Jodid-ionen rechnen müssen^{4) 7)}.

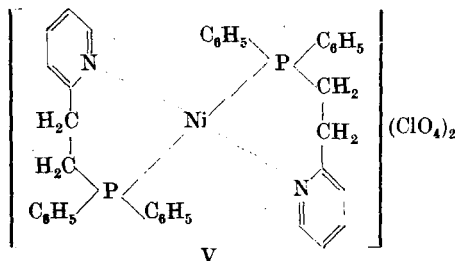


Tabelle 1

Komplexverbindungen des β -(Bis-phenyl-phosphino)-äthyl-pyridins-(2)

	Farbe	$\mu_{\text{eff.}}$ (20°) (B. M.)	Δ_{c} in Aceton (18°) ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$)	c Mol/l
$\text{Ni}(\text{PhPAP})_2(\text{ClO}_4)_2$	gelb	diam.	200	$1,05 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ni}(\text{PhPAP})_2\text{J}_2$	orange	diam.	326	$1,05 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ni}(\text{PhPAP})(\text{NCS})_2$	orange	diam.	73	$1,04 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ni}(\text{PhPAP})\text{Cl}_2$	rotviolett	3,29	120	$1,04 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ni}(\text{PhPAP})\text{Br}_2$	blau	3,33	2,2	$1,05 \cdot 10^{-3}$
$\text{Co}(\text{PhPAP})\text{Cl}_2$	blau	4,69	5,4	$1,05 \cdot 10^{-4}$
$\text{Co}(\text{PhPAP})\text{Br}_2$	blau	4,48	3,0	$1,22 \cdot 10^{-3}$
$\text{Co}(\text{PhPAP})\text{J}_2$	grün	4,60	8,8	$1,22 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cu}(\text{PhPAP})\text{Cl}$	farblos	diam.	3,5	$1,25 \cdot 10^{-3}$
			7,7	$1,25 \cdot 10^{-4}$
			2,2	—
			9,7	$2,24 \cdot 10^{-3}$
			8,6*	$2,24 \cdot 10^{-4}$
				$1,78 \cdot 10^{-3}$

*) in Nitrobenzol.

Im Unterschied zum Perchlorat und Jodid konnten wir mit Nickel(II)-rhodanid, -chlorid und -bromid nur 1,1-Chelate des PhPAP darstellen.

In dem Komplex $\text{Ni}(\text{PhPAP})(\text{NCS})_2$ hat die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung eine merklich höhere Frequenz (2105 cm^{-1}) als etwa im $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{NCS})_4$ (2079 cm^{-1})⁸⁾. Da aber auch $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})_2$ ⁹⁾ und $\text{Ni}[\text{HCON}(\text{CH}_3)_2]_4(\text{NCS})_2$ ¹⁰⁾, die mit Sicherheit Ni—NCS-Gruppierungen aufweisen, nahe 2100 cm^{-1} absorbieren und uns bisher kein Beispiel einer Verknüpfung von Rhodanidliganden mit Nickel(II) über den Schwefel bekannt ist, halten wir auch beim $\text{Ni}(\text{PhPAP})(\text{NCS})_2$ eine Koordination des Anions über den Stickstoff für sehr wahrscheinlich.

⁷⁾ C. HARRIS, R. NYHOLM u. D. PHILLIPS, J. chem. Soc. [London] 1960, 4379.

⁸⁾ C. SCHUTTE, Z. Naturforsch. 18a, 525 (1963).

⁹⁾ P. MITCHELL u. R. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] 1960, 1912.

¹⁰⁾ J. CHARITANOW u. G. ZINZADSE, Ж. Неорганической Химии [J. anorg. Chem.] 10, 35 (1965).

Im Falle einer solchen Fixierung zählt der Rhodanidligand zu den starken Liganden und kann etwa Phosphin- oder Pyridinhaftgruppen verglichen werden¹¹⁾. Für das $\text{Ni}(\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{NCS})_2$ ist daher wie für $\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2(\text{NCS})_2$ und ähnliche Verbindungen¹²⁾ eine planarquadratische Struktur zu erwarten. Der Diamagnetismus sowie das Auftreten nur einer Bande im sichtbaren Spektralbereich bestätigen dies (Abb. 1). Dagegen weichen $\text{Ni}(\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Br}_2$ und $\text{Ni}(\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Cl}_2$ schon in ihrer Farbe signifikant von den normalen planar-quadratischen Nickel(II)-Komplexen ab, und ihr Paramagnetismus zeigt schließlich eindeutig, daß sie eine andere Struktur als der Rhodanokomplex analoger Zusammensetzung aufweisen. Von Aceton werden sie ohne Farbänderung aufgenommen. Die resultierenden Lösungen besitzen Nichtelektrolytcharakter und stimmen in der Form ihres Spektrums im Bereich von 480–1000 nm (Abb. 1) weitgehend mit $\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Br}_2$ bzw. $\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cl}_2$ ¹³⁾ überein.

Für das letztere ist durch Röntgenstrukturanalyse die verzerrt tetraedrische Struktur nachgewiesen¹⁴⁾, und wir vermuten auf Grund der experimentellen Befunde den gleichen Bau auch für die Verbindungen $\text{Ni}(\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Br}_2$ und $\text{Ni}(\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Cl}_2$.

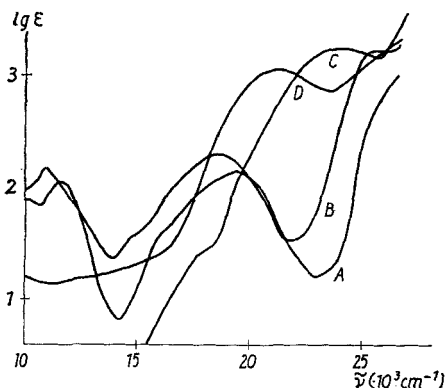


Abb. 1. Absorptionsspektren von Nickel(II)-Komplexen des PhPÄP in Aceton

A: $\text{Ni}(\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Cl}_2$	$c = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
B: $\text{Ni}(\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Br}_2$	$c = 1,10 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
C: $\text{Ni}(\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{NCS})_2$	$c = 0,48 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
D: $\text{Ni}(\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P})_2(\text{ClO}_4)_2$	$c = 1,91 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

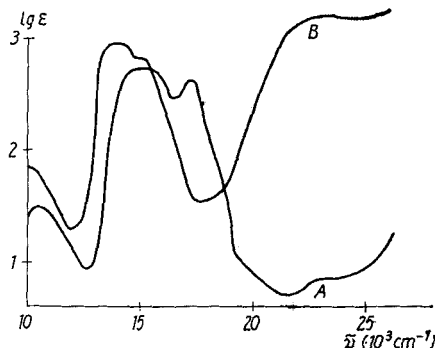


Abb. 2. Absorptionsbanden von Kobalt(II)-Komplexen des PhPÄP in Aceton

A: $\text{Co}(\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Cl}_2$	$c = 1,18 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
B: $\text{Co}(\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{J}_2$	$c = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

¹¹⁾ F. COTTON, O. FAUT, D. GOODGAME u. R. HOLM, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1780 (1961).

¹²⁾ M. BROWNING, R. DAVIES, D. MORGAN, L. SUTTON u. L. VENANZI, J. chem. Soc. [London] **1961**, 4816.

¹³⁾ F. COTTON, O. FAUT u. D. GOODGAME, J. Amer. chem. Soc. **83**, 344 (1961).

¹⁴⁾ G. GARTON, D. HENN, H. POWELL u. L. VENANZI, J. chem. Soc. [London] **1963**, 3625.

1,1-Komplexe entstehen auch bei der Umsetzung von PhPÄP mit den Kobalt(II)-halogeniden in *n*-Butanol. Sie verhalten sich in Aceton wie Nicht-elektrolyte (Tab. 1). Im Lösungsspektrum von $\text{Co}(\text{PhPÄP})\text{Cl}_2$ zwischen 500 und 1000 nm findet man 2 Banden hoher Intensität ($\log \varepsilon$ 2–3, Abb. 2). Davon kann die kürzerwellige, die eine Struktur besitzt, dem Übergang $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$, die längerwellige dem Übergang $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{F})$ zugeschrieben werden, wenn man für das Zentralatom eine tetraedrische Umgebung annimmt¹¹⁾. Für eine solche Struktur spricht auch das magnetische Moment (Tab. 1). Der gleiche Bau ist bei den Verbindungen $\text{Co}(\text{PhPÄP})\text{Br}_2$ und $\text{Co}(\text{PhPÄP})\text{J}_2$ sowie auf Grund der bekannten Tendenz des Zinks, in Halogenkomplexen die Koordinationszahl 4 zu betätigen, bei den aus Äthanol darstellbaren Chelaten $\text{Zn}(\text{PhPÄP})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und J) zu erwarten.

Versuche zur Darstellung von Kupfer(II)-Chelaten des PhPÄP blieben ohne Erfolg, da offensichtlich die tertiäre Phosphingruppierung des Liganden mit diesem Zentralatom eine Redoxreaktion eingeht¹⁵⁾. Dagegen gelang die Darstellung benzollöslicher Kupfer(I)-Komplexe der Summenformeln $\text{Cu}(\text{PhPÄP})\text{Cl}$ bzw. $\text{Cu}(\text{PhPÄP})\text{Br}$. An den IR-Spektren dieser Verbindungen ist eines bemerkenswert: Die beiden auf Ringschwingungen des Pyridins zurückgehenden Maxima bei 1600 und 1572 cm^{-1} sind gegenüber dem freien Liganden PhPÄP (1575 und 1598 cm^{-1}) praktisch nicht verändert. Bei den Komplexen $[\text{Ni}(\text{PhPÄP})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Ni}(\text{PhPÄP})_2\text{J}_2]$ und $[\text{Ni}(\text{PhPÄP})_2(\text{NCS})_2]$ dagegen ist wie bei Koordinationsverbindungen des Pyridins und seiner Substitutionsprodukte allgemein¹⁶⁾ das höher frequente der beiden Maxima nach höheren Wellenzahlen verschoben (1611 bis 1614 cm^{-1}). Es steht daher die Frage, ob PhPÄP in den Kupfer(I)-Komplexen überhaupt als zweizähliger Ligand fungiert oder ob die Bindung nur über die Phosphingruppierung erfolgt. In Nitrobenzol wird eine gewisse elektrische Leitfähigkeit beobachtet (Tab. 1), so daß eine ionische Struktur nicht ganz ausgeschlossen ist. Wir sind z. Z. mit weiteren Untersuchungen zur Strukturproblematik der genannten Komplexe beschäftigt.

Diskussion der Ergebnisse

Der Ligand PhPÄP schließt sich in seinem komplexchemischen Verhalten gegenüber Nickel(II)-Salzen, wie die vorstehenden experimentellen Daten zeigen, weit mehr den ditertiären Phosphinen als dem α, α -Dipyridyl an. Dabei sei besonders auf die Tendenz zur Bildung von diamagnetischen 1,2-Komplexen, wenn Salze mit Anionen geringerer Koordinationstendenz (Perchlorat und Jodid) angeboten werden, oder auf die Existenz von stabilen 1,1-Chelaten mit dem Nickel(II)-rhodanid, -bromid oder -chlorid verwiesen. Andererseits tritt aber bei $\text{Ni}(\text{PhPÄP})\text{Cl}_2$ und $\text{Ni}(\text{PhPÄP})\text{Br}_2$ ein gewisses Abweichen im Verhalten von den formal analogen 1,1-Komplexen der ditertiären Phosphine ein, in dem sie keine planar-quadratische sondern

¹⁵⁾ G. BOOTH, *Advances inorg. Radiochem.* **6**, 47 (1964).

¹⁶⁾ N. GILL, R. NUTTALL, D. SCAIFE u. D. SHARP, *J. inorg. nucl. Chem.* **18**, 79 (1961).
M. GOLDSTEIN, E. MOONEY, A. ANDERSON u. H. GEBBIE, *Spectrochim. Acta* **21**, 105 (1965).

eine verzerrt tetraedrisch Struktur besitzen. Das ist vor allem aus folgendem Grund bemerkenswert: Die Vereinigung zweier Haftgruppen zu einem Chelatliganden hat, wie das Beispiel des Paares Ammoniak-Äthylendiamin zeigt¹⁷⁾, eine Verstärkung der Ligandenfeldwirkung zur Folge. Es ist daher durchaus verständlich, wenn die Absorptionsbanden des $\text{Ni}(\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Cl}_2$ und des $\text{Ni}(\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Cl}_2$ gegenüber denen des $\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cl}_2$ bzw. $\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Br}_2$ ¹³⁾, um einen gewissen Betrag hypsochrom verschoben sind (Tab. 2).

Tabelle 2
Absorptionsmaxima von Metallkomplexen des β -(Bis-phenylphosphino)-äthyl-pyridins-(2) und des Triphenylphosphins

	(nm)	(cm^{-1})	log ϵ		(nm)	(cm^{-1})	log ϵ
$\text{Ni}(\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Cl}_2^{\text{a})}$	515	19400	2,15	$\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cl}_2^{\text{b})}$	567	17600	—
	860	11600	2,06		930	10800	—
$\text{Ni}(\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Br}_2^{\text{a})}$	535	18700	2,30	$\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Br}_2^{\text{a})}$	577	17300	2,15
	920	10900	2,19		925	10800	2,17
$[\text{Ni}(\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P})_2](\text{ClO}_4)_2^{\text{a})}$	416	24000	3,25				
$\text{Ni}(\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{NCS})_2^{\text{a})}$	470	21300	3,05				

a) in Aceton, b) Reflexionsspektrum.

Andererseits folgt aber auch aus dieser Beobachtung, daß die Reste $-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, wie sie im Liganden PhP $\ddot{\text{A}}$ P verknüpft sind, in der spektrochemischen Reihe nahe beieinander stehen müssen¹¹⁾. Daraus wäre dann aber eine angenäherte Äquivalenz von PhP $\ddot{\text{A}}$ P und $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$ abzuleiten. Nun deutet sich zwar bei der bereits erwähnten magnetisch anomalen Form des $\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2)\text{Cl}_2^4)$ die Existenz eines verzerrt tetraedrischen Isomeren an, immerhin ist aber in den Nickelhalogenid-1,1-Komplexen des $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$ eindeutig die planar-quadratische, in denen des PhP $\ddot{\text{A}}$ P dagegen die verzerrt tetraedrische Struktur bevorzugt. Eine Äquivalenz beider Liganden besteht also nicht. In diesem Zusammenhang scheint nun eine Feststellung von Interesse, die LUDWIG und WITTMANN¹⁸⁾ bei ihren Untersuchungen an Komplexen des Nickel(II)-jodids mit Pyridin und seinen Substitutionsprodukten trafen. Für die Ausbildung eines planar-quadratischen Nickel(II)-Komplexes ist nicht nur das Vorliegen von Haftgruppen geeigneter Stärke maßgebend, es muß vielmehr auch eine ausreichende Symmetrie des Ligandenfeldes gewährleistet sein. Diese letzte Voraussetzung ist bei den Koordinationsverbindungen mit dem symmetrischen Diphosphin $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{PPh}_2$ zweifellos besser erfüllt als bei denen mit PhP $\ddot{\text{A}}$ P. So wei-

¹⁷⁾ M. DUNN in: J. LEWIS u. R. WILKINS, „Modern Coordination Chemistry“ New York 1960, S. 266.

¹⁸⁾ W. LUDWIG u. G. WITTMANN, Helv. chim. Acta. **47**, 1265 (1964).

chen $\text{Ni}(\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Cl}_2$ und $\text{Ni}(\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Br}_2$ in ihrer Struktur nach dem verzerrten Tetraeder aus, da die bei Nickel(II)-Komplexen sonst dominierende oktaedrische Koordination (Polymerenbildung über Halogenobrücken) wohl aus sterischen Gründen nicht in Frage kommt. $\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P}$ schließt sich in diesem Sinne in seinem komplexchemischen Verhalten gegenüber Nickel(II)-Liganden wie β -(Diäthylamino)-äthylpyridin-(2) und β -(Dimethylamino)-äthylpyridin-(2)¹⁹⁾ an. Besonders zeigt sich das auch im Verhalten gegenüber Kobaltsalzen. Komplexe dieses Zentralatoms mit $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$ sind bisher nicht beschrieben. Mit $\ddot{\text{A}}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}\ddot{\text{A}}_2$ erhielten aber WYMORE und BAILAR³⁾ bevorzugt Kobalt(III)-Chelate, und nur beim Arbeiten unter anaeroben Bedingungen gelang es, Kobalt(II)-Komplexe und zwar $\text{Co}(\ddot{\text{A}}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{P}\ddot{\text{A}}_2)_2\text{J}_2$ und $[\text{Co}(\ddot{\text{A}}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}\ddot{\text{A}}_2)_2][\text{CoBr}_4]$ zu isolieren. Diese gehören aber dem spingepaarten Typ an. $\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P}$ dagegen bildet glatt tetraedrische 1,1-Komplexe mit Kobalt(II)-halogeniden, wie sie auch von den obengenannten Diaminen bekannt sind²⁰⁾.

Abschließend kann also folgende Feststellung getroffen werden: $\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P}$ nimmt in seinem komplexen Verhalten eine Mittelstellung zwischen ditiären Phosphinen und Aminen ein. Die Analogie zu den Diaminliganden tritt besonders in den Halogenokomplexen und bei solchen Zentralatomen in Erscheinung, die wie Kobalt(II) zur Ausbildung polarer koordinativer Bindungen neigen. Dagegen zeigt sich die Verwandtschaft zu den Phosphinen vor allem in den Koordinationsverbindungen mit Kupfer(I) bzw. Nickel(II) in planar-quadratischer Umgebung, wo die Bindung mehr kovalenten Charakter gewinnt.

Experimenteller Teil

β -(Bis-phenyl-phosphino)-äthylpyridin-(2) ($\text{PhP}\ddot{\text{A}}\text{P}$, IV): a) In eine Suspension von 31 g Bis-dioxan-kaliumdiphenylphosphid²¹⁾ in 250 ml abs. Äther tropft man unter ständigem Rühren eine Lösung von 11 g β -Chloräthyl-pyridin-(2)²²⁾ in 250 ml abs. Äther (Argonatmosphäre). Dabei verschwindet der rote Bodenkörper, und es fällt Kaliumchlorid aus. Nach Zugabe der ätherischen Lösung rührt man noch eine Stunde, filtriert über eine mit Kieselgur bedeckte G3-Fritte und destilliert den Äther ab. Der Rückstand wird mit 100 ml Methanol aufgenommen. Beim Zufügen von Wasser fällt aus der Lösung ein farbloses Öl, das bei -20° erstarrt. Zur Reinigung wird das Lösen in Methanol und Füllen mit Wasser mehrfach wiederholt. 21 g (90%).

b) 45 g Diphenylphosphin²¹⁾ werden unter Argon in einem Schlenkgefäß mit 26 g Vinylpyridin und 2 ml Eisessig vermischt und auf dem Ölbad am Rückfluß 8 Stunden lang auf 150° erhitzt. Das gelbliche Öl nimmt man mit Methanol auf, neutralisiert mit festem Kaliumcarbonat und behandelt die filtrierte Lösung wie unter a) beschrieben weiter. 55 g

¹⁹⁾ E. UHLIG, J. CSÁSZÁR u. M. MAASER, Z. anorg. allg. Chem. **331**, 324 (1964).

²⁰⁾ M. MAASER, unveröffentlicht.

²¹⁾ K. ISSLEIB u. H. FRÖHLICH, Z. Naturforsch. **14b**, 349 (1959).

²²⁾ S. OKI u. Y. NOIKE, J. pharm. Soc. Japan **72**, 490 (1952).

(77%). Farblose, nicht luftempfindliche Kristalle, Fp. 58°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Die Umsetzung mit Methyljodid führt zu einem am Stickstoff und Phosphor quarternärisierten Produkt ($C_{21}H_{24}J_2NP$ [575,3] ber. J 44,1, gef. 44,0).

$C_{19}H_{18}NP$ (291,4) ber.: C 78,3; H 6,2; N 4,8; P 10,6;
gef.: C 78,6; H 6,5; N 4,8; P 10,4.

$[\beta\text{-(Bis-phenyl-phosphino)-äthylpyridin-(2)}]\text{-dichloro-nickel(II)}$
($Ni[PhP\ddot{A}P]Cl_2$): 1,29 g Nickel(II)-chlorid (wasserfrei) werden mit 2,91 g IV in 50 ml n-Butanol 20 Minuten am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen bilden sich rotviolette Kristalle, die man aus n-Butanol umkristallisiert. Fp. 196–197°.

$C_{19}H_{18}Cl_2NNiP$ (421,0) ber.: C 54,2; H 4,3; N 3,3; Ni 13,9;
gef.: C 53,9; H 4,3; N 3,4; Ni 14,0.

Analog werden dargestellt:

$[\beta\text{-(Bis-phenyl-phosphino)-äthylpyridin-(2)}]\text{-dibromo-nickel(II)}$
($Ni[PhP\ddot{A}P]Br_2$), Fp. 196°.

$C_{19}H_{18}Br_2NNiP$ (509,9) ber.: C 44,8; H 3,6; N 2,8; Ni 11,5;
gef.: C 44,9; H 3,9; N 2,9; Ni 11,4.

$Bis\text{-}[\beta\text{-(bis-phenyl-phosphino)äthylpyridin-(2)}]\text{-nickel(II)-perchlorat}$
($[Ni(PhP\ddot{A}P)_2][ClO_4]_2$), Fp. 251°.

$C_{38}H_{36}Cl_2N_2NiO_8P_2$ (840,3) ber.: C 54,3; H 4,3; N 3,3; Ni 7,0;
gef.: C 54,5; H 4,5; N 3,4; Ni 6,9.

$Bis\text{-}[\beta\text{-(bis-phenyl-phosphino)-äthylpyridin-(2)}]\text{-dijodo-nickel(II)}$
($Ni[PhP\ddot{A}P]_2J_2$): 3,12 g Nickeljodid (wasserfrei) werden mit 5,82 g IV in 50 ml n-Butanol 20 Minuten am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen und Anreiben mit einem Glasstab fallen feine gelbe Kristalle aus, die aus Äthanol umkristallisiert werden. Fp. 119°.

$C_{38}H_{36}J_2N_2NiP_2$ (895,3) ber.: C 51,0; H 4,1; N 3,1; Ni 6,6;
gef.: C 50,7; H 4,2; N 3,1; Ni 6,6.

$[\beta\text{-(Bis-phenyl-phosphino)-äthylpyridin-(2)}]\text{-dirhodanato-nickel(II)}$
($Ni[PhP\ddot{A}P][NCS]_2$): Analog der vorstehenden Jodverbindung Fp. 192–193°.

$C_{21}H_{18}N_3NiPS_2$ (466,2) ber.: C 54,1; H 3,9; N 9,0; Ni 12,6;
gef.: C 53,9; H 3,9; N 9,2; Ni 12,4.

$[\beta\text{-(Bis-phenyl-phosphino)-äthylpyridin-(2)}]\text{-dichloro-kobalt(II)}$
($Co[PhP\ddot{A}P]Cl_2$): 1,30 g wasserfreies Kobalt(II)-chlorid werden in heißem n-Butanol gelöst und mit einer heißen Lösung von 2,91 g IV in n-Butanol vereinigt. Beim Abkühlen fallen dunkelblaue Kristalle aus, die man aus n-Butanol umkristallisiert. Fp. 224°.

$C_{19}H_{18}Cl_2CoNP$ (421,2) ber.: C 54,2; H 4,3; N 3,3; Co 14,0;
gef.: C 54,3; H 3,9; N 3,5; Co 14,1.

Analog werden dargestellt:

$[\beta\text{-(Bis-phenyl-phosphino)-äthylpyridin-(2)}]\text{-dibromo-kobalt(II)}$
($Co[PhP\ddot{A}P]Br_2$), Fp. 221°.

$C_{19}H_{18}Br_2CoNP$ (510,1) ber.: C 44,7; H 3,6; N 2,8; Co 11,6;
gef.: C 44,7; H 3,4; N 2,9; Co 11,4.

[β -(Bis-phenyl-phosphino)-äthylpyridin-(2)]-dijodo-kobalt(II)
(Co[PhPÄP]J₂), Fp. 218°.

C ₁₉ H ₁₈ CoJ ₂ NP (604,1)	ber.: C 37,8; H 3,0; N 2,3; Co 9,8;
	gef.: C 37,8; H 3,3; N 2,4; Co 9,6.

[β -(Bis-phenyl-phosphino)-äthylpyridin-(2)]-dichloro-zink(II)
(Zn[PhPÄP]Cl₂): 1,36 g wasserfreies Zinkchlorid und 2,91 g IV werden in Äthanol einige Minuten am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen scheiden sich farblose Kristalle ab, die durch Umkristallisation aus Äthanol in millimeterlangen Nadeln erhalten werden. Fp. 243°.

C ₁₉ H ₁₈ Cl ₂ NPZn (427,6)	ber.: C 53,4; H 4,2; N 3,3; Zn 15,3;
	gef.: C 53,5; H 4,3; N 3,2; Zn 15,4.

Analog werden dargestellt:

[β -(Bis-phenyl-phosphino)-äthylpyridin-(2)]-dibromo-zink
(Zn[PhPÄP]Br₂), Fp. 248°.

C ₁₉ H ₁₈ Br ₂ NPZn (516,6)	ber.: C 44,2; H 3,5; N 2,7; Zn 12,7;
	gef.: C 44,5; H 3,5; N 2,5; Zn 12,7.

[β -(Bis-phenyl-phosphino)-äthylpyridin-(2)]-dijodo-zink (Zn[PhPÄP]J₂),
Fp. 217°.

C ₁₉ H ₁₈ J ₂ NPZn (610,6)	ber.: C 37,4; H 3,0; N 2,1; Zn 10,7;
	gef.: C 37,1; H 2,8; N 2,3; Zn 10,5.

[β -(Bis-phenyl-phosphino)-äthylpyridin-(2)]-chloro-kupfer(I): 1,5 g Kupfer(I)-chlorid werden mit einer Lösung von 4,5 g IV in Benzol 10 Minuten am Rückfluß gekocht. Aus der gelben Flüssigkeit scheiden sich nach der Filtration farblose Kristalle ab, die aus Benzol umkristallisiert werden. Fp. 161–162°.

C ₁₉ H ₁₈ ClCuNP (390,4)	ber.: C 58,5; H 4,7; N 3,6; Cu 16,3;
	gef.: C 58,1; H 4,6; N 3,4; Cu 16,3.

[β -(Bis-phenyl-phosphino)-äthylpyridin-(2)]-bromo-kupfer(I): Analog der vorstehenden Verbindung. Fp. 171°.

C ₁₉ H ₁₈ BrCuNP (434,8)	ber.: C 52,5; H 4,2; N 3,2; Cu 14,6;
	gef.: C 52,7; H 4,6; N 3,5; Cu 14,7.

Für die Bestimmung der magnetischen Momente danken wir Herrn Dr. W. SEIDEL.

Jena, Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1965.