

## Das koordinative Verhalten des Bisphenylarsino-methylpyridins-(2) und das Isomerieproblem beim Bis-[bisphenylarsino-methylpyridin-(2)]-kobalt(II)-rhodanid

Von E. UHLIG und M. SCHÄFER

Mit 1 Abbildung

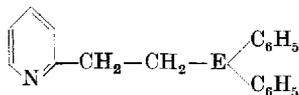
### Inhaltsübersicht

Bisphenylarsino-methylpyridin-(2) (DPAsMP) bildet mit Silber(I)- und Kupfer(I)-Salzen Komplexe vom 1,1-Typ. Dagegen besitzt es wenig Neigung zur Anlagerung an Verbindungen der zweiwertigen Ionen der 3d-Elemente. Es konnten nur die Komplexe  $\text{Ni}(\text{DPAsMP})_2(\text{NCS})_2$  und  $\text{Co}(\text{DPAsMP})_2(\text{NCS})_2$  isoliert werden.  $\text{Co}(\text{DPAsMP})_2(\text{NCS})_2$  existiert in Form eines oktaedrischen und eines tetraedrischen Isomeren. In dem letzteren wirkt DPAsMP als einzähliger Ligand.

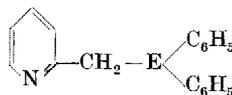
### Summary

Bis-phenylarsino-methylpyridine-(2) (DPAsMP) gives 1,1-complexes with  $\text{Ag}^{\text{I}}$  and  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . With  $\text{M}^{\text{II}}$  ions of the 3d elements, however,  $\text{M}(\text{DPAsMP})_2(\text{NCS})_2$  complexes could only be isolated in the case of Ni and Co, the latter giving an octahedral and an tetrahedral isomer. In the tetrahedral complex DPAsMP behaves as a unidentate ligand.

Das Bisphenylarsino-äthylpyridin-(2) (I, DPAsÄP) bildet mit Nickel(II)-Salzen diamagnetische, planare 1,2-Komplexe<sup>1)</sup>. Dabei betätigt es sich allerdings nur in dem Perchlorat  $[\text{Ni}(\text{DPAsÄP})_2](\text{ClO}_4)_2$  als zweizähliger



I (DPAsÄP): E = As  
II : E = P



III : E = P  
IV (DPAsMP): E = As

Ligand. In den Komplexen  $[\text{Ni}(\text{DPAsÄP})_2\text{J}_2]$  und  $[\text{Ni}(\text{DPAsÄP})_2(\text{NCS})_2]$  fungiert I als  $\alpha$ -substituiertes Pyridin und besetzt über den Pyridinstickstoff

<sup>1)</sup> E. UHLIG u. M. MAASER, Z. anorg. allg. Chem. **349**, 300 (1967).

nur eine Koordinationsstelle am Zentralatom. Analog verhält sich I auch in der tetraedrischen Verbindung  $[\text{Co}(\text{DPAs}\ddot{\text{A}}\text{P})_2\text{J}_2]$ . Wir haben zeigen können, daß ein Chelatsechsringsbildner wie das Bisphenylphosphino-äthylpyridin-(2) (II)<sup>2)</sup> gegenüber Ionen der 3d-Elemente wesentlich andere koordinative Wirkungen entwickelt, als der vergleichbare Chelatfünfringbildner Bisphenylphosphino-methylpyridin-(2) (III)<sup>3)</sup>. Die Frage war nun, ob ein solcher Unterschied auch bei arsinhaltigen Liganden auftritt. Wir stellten daher als Analogon zu I das Bisphenylarsino-methylpyridin-(2) (IV, DPAsMP) dar und untersuchten sein Verhalten gegenüber Kobalt(II)-, Nickel(II)-, Kupfer(I)-, Zink(II)- und Silber(I)-Salzen.

IV ergibt mit Silbernitrat in Äthanol ein lichtempfindliches 1,1-Addukt. Auch Kupfer(I)-halogenide reagieren in Benzol glatt mit IV unter Bildung von 1,1-Komplexen. In Campher fanden wir für den Chlorokomplex das auf Grund der Summenformel zu erwartende Molgewicht; die Leitfähigkeitsmessung in Dimethylformamid ergab einen  $\Lambda_c$ -Wert, der sich etwa auf die Hälfte des für einen binären Elektrolyten charakteristischen Wertes<sup>4)</sup> belief (Tab. 1). Wenn auch bei der Auflösung von Komplexverbindungen in Dimethylformamid eine Strukturänderung nicht auszuschließen ist, so legen

Tabelle 1  
Eigenschaften von Komplexverbindungen des Bisphenylarsino-methylpyridins-(2)

	Farbe	$\mu_{\text{eff}}$	$\Lambda_c$
$[\text{Cu}(\text{DPAsMP})_2][\text{CuCl}_2]$	elfenbein	diam.	66 a) $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$
$\text{Ni}(\text{DPAsMP})_2(\text{NCS})_2$	blauviolett	3,14 B. M.	—
$\text{Co}(\text{DPAsMP})_2(\text{NCS})_2$	braunviolett	5,22 B. M.	37 b) $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$
$\text{Co}(\text{DPAsMP})_2(\text{NCS})_2$	blaugrün	4,58 B. M.	32 b) $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$

a)  $10^{-3}$  m Dimethylformamid;  $\Lambda_c$  auf das in der Tabelle angegebene Molekulargewicht berechnet.

b)  $10^{-8}$  m Aceton.

diese Befunde doch nahe, die genannte Verbindung analog anderen 1,1-Addukten von Kupfer(I)-halogeniden mit zweizähligen Liganden<sup>1)5)</sup> als Salz  $[\text{Cu}(\text{DPAsMP})_2][\text{CuCl}_2]$  zu formulieren. Dem Kation müßte dabei eine tetraedrische Struktur bei zweizähliger Funktion des Liganden zugeschrieben

<sup>2)</sup> E. UHLIG u. M. MAASER, Z. anorg. allg. Chem. **344**, 205 (1966).

<sup>3)</sup> E. UHLIG u. M. SCHÄFER, Z. anorg. allg. Chem. **359**, 67 (1968).

<sup>4)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, II. Bd., 7. Teil, S. 447ff., Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960

<sup>5)</sup> F. HEIN u. K. VOGT, Liebigs Ann. Chem. **689**, 202 (1965); H. GOODWIN u. F. LIONS, J. Amer. chem. Soc. **81**, 311 (1959); B. CHISWELL u. S. LIVINGSTONE, J. chem. Soc. [London] **1959**, 2931.

werden. In Übereinstimmung mit dieser Formulierung gibt der dargestellte Kupfer(I)-Komplex in Dimethylformamid auf Zusatz von Methyljodid<sup>6)</sup> keine Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit.

Wir untersuchten nun das Verhalten von Nickel(II)-, Kobalt(II)- und Zink(II)-halogeniden gegenüber IV in organischen Lösungsmitteln. In keinem Falle wurden jedoch Hinweise für eine Komplexbildung erhalten. Auch aus der alkoholischen Lösung, die bei der Extraktion einer aus Nickel(II)-jodid und IV erhaltenen Schmelze entstand, kristallisierte nur der Ligand. Schließlich gelang es aber, durch Umsetzung von Nickel(II)- bzw. Kobalt(II)-rhodanid mit IV in Äthanol 1,2-Komplexe darzustellen.

IV verhält sich also in koordinativer Hinsicht weit inaktiver als der Chelatsechsringsbildner I. Eine mögliche Erklärung dafür ist in folgendem zu sehen: Eine Diphenylarsingruppierung, das zeigen die Befunde am Liganden I<sup>1)</sup> und am Äthylen-bis-(diphenylarsin)<sup>2)</sup>, besitzt nur eine geringe Neigung zur Koordination mit Ionen wie Kobalt(II), Nickel(II) und Zink(II). Ausschlaggebend für die Bildung eines Komplexes zwischen diesen Ionen und den Arsinopyridinen I oder IV ist daher die Wechselwirkung mit dem Pyridinstickstoff. Nun kann man auf Grund stereochemischer Betrachtungen ableiten, daß die voluminöse Bisphenylarsingruppierung im Liganden IV das Pyridinstickstoffatom stark abschirmt. Die Bindungsknüpfung zwischen diesem Atom und Nickel(II), Kobalt(II) oder Zink(II) unterliegt daher einer sterischen Hinderung, und eine Komplexbildung ist nur dann zu erwarten, wenn in der resultierenden Verbindung die Wechselwirkung zwischen dem Pyridinstickstoff, dem Zentralatom und den anionischen Liganden besonders effektiv ist. Das trifft für Nickel(II) und Kobalt(II) vor allem bei Anwesenheit von Rhodanid als anionischem Liganden zu<sup>8)</sup>. Die Isolierung von  $\text{Ni}(\text{DPAsMP})_2(\text{NCS})_2$  und  $\text{Co}(\text{DPAsMP})_2(\text{NCS})_2$  läßt sich daher verstehen.

Im Liganden I wird der Arsin-Substituent durch die zusätzlich vorhandene Methylengruppe, im 8-Dimethylarsinochinolin<sup>9)</sup> durch die anderen Hybridisierungsverhältnisse am Kohlenstoffatom 8 von „Pyridin“-stickstoff abgedrängt. Eine Komplexbildung mit Ionen der 3d-Elemente ist daher leichter möglich.

Die magnetischen Momente der aus Äthanol dargestellten Verbindungen  $\text{Ni}(\text{DPAsMP})_2(\text{NCS})_2$  und  $\text{Co}(\text{DPAsMP})_2(\text{NCS})_2$  (Tab. 1) liegen in dem für oktaedrische Strukturen charakteristischen Bereich und auch die Reflexionspektren (Tab. 2) lassen sich auf dieser Basis zuordnen. Unter Berücksichti-

<sup>6)</sup> L. VENANZI, *Angew. Chem.* **76**, 621 (1964).

<sup>7)</sup> K. EISFELD, Dissertation Jena 1956.

<sup>8)</sup> Vergleiche dazu die große Bildungstendenz von Komplexverbindungen des Nickel(II) bzw. Kobalt(II)-rhodanids mit Pyridin und seinen Substitutionsprodukten.

<sup>9)</sup> G. BARCLEY, C. HARRIS u. J. KINGSTON, *Chem. and Ind.* **1965**, 227.

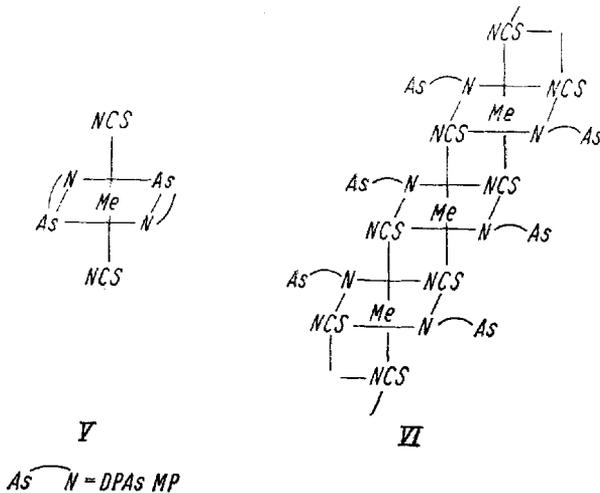
Tabelle 2  
Spektren von Komplexverbindungen des Bisphenylarsino-methylpyridins-(2)

	Maxima im Reflexionsspektrum (cm <sup>-1</sup> )	Maxima im Lösungsspektrum (cm <sup>-1</sup> )
Ni(DPAsMP) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	9700, 14500, 17500, 26200	—
Co(DPAsMP) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> (oktaedrisch)	10000, 17500–20000, 25300	~9500 a), 16000, ~17500 (Sch.) (~50 a), 560, 257)
Co(DPAsMP) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> (tetraedrisch)	~9500 a), 16000, ~17500 (Sch.) 24500, 26000	~9500 a), 16000, ~17500 (Sch.) (~50 a), 560, 275)

Sch = Schulter; bei den Lösungsspektren sind die Werte für  $\epsilon$  in Klammern angegeben.

a) Diese Werte besitzen wegen der Fehlerbreite des Spektralphotometers in diesem Bereich nur Näherungscharakter

gung der eben diskutierten sterischen Faktoren erhebt sich allerdings die Frage, ob die Koordinationszahl 6 durch Chelatbildung (V) oder durch Koordinationspolymerisation (VI) erreicht wird.



Koordinationspolymerisation setzt das Vorliegen von Rhodanidliganden mit Brückenfunktion voraus, und das müßte sich in der Lage der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzfrequenz bemerkbar machen. Wir fanden diese für  $\text{Co}(\text{DPAsMP})_2(\text{NCS})_2$  bei  $2070 \text{ cm}^{-1}$ , für  $\text{Ni}(\text{DPAsMP})_2(\text{NCS})_2$  bei  $2085 \text{ cm}^{-1}$ . Das ist aber ein Bereich, der allgemein als charakteristisch für einzähliges, über den Stickstoff koordinierendes Rhodanid angesehen wird<sup>10)11)</sup>.

<sup>10)</sup> C. SCHÜTTE, Z. Naturforsch. **18a**, 525 (1963).

<sup>11)</sup> S. NELSON u. T. SHEPHERD, J. inorg. nuclear Chem. **27**, 2123 (1965).

Gegen die Struktur VI spricht auch noch die folgende Tatsache: Dem Liganden IV kommt hier die Funktion eines  $\alpha$ -substituierten Pyridins zu. Bei 1, 2-Komplexen des Kobalt(II)-rhodanids mit  $\alpha$ -substituierten Pyridinen oder verwandten Liganden wird aber der monomere, tetraedrische und nicht der polymere, oktaedrische Strukturtyp gefunden<sup>11)12)</sup>.

Das braunviolette, oktaedrische  $\text{Co}(\text{DPAsMP})_2(\text{NCS})_2$  besitzt nun eine bemerkenswerte Eigenschaft: Bei längerem Erhitzen auf  $130^\circ$  entsteht eine dunkelgrüne Schmelze. Sie kann nach dem Erkalten zu einer blaugrünen Substanz zerrieben werden. Diese verändert sich bei mehrstündiger Extraktion mit Äther, der den Liganden IV glatt löst, nicht und muß daher als Isomeres der Ausgangssubstanz angesehen werden. Die blaugrüne Verbindung besitzt, wie das magnetische Moment (Tab. 1) und das Reflexionsspektrum (Tab. 2, Abb. 1)<sup>13)</sup> zeigen, einen tetraedrischen Bau. Sie löst sich in Aceton

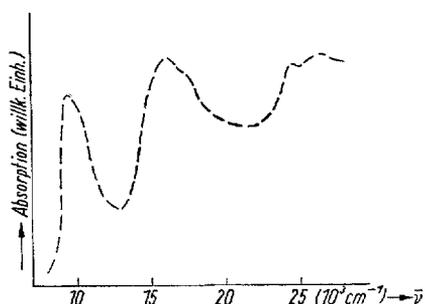
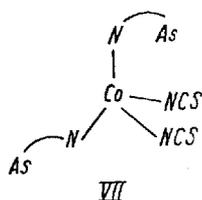


Abb. 1. Reflexionsspektrum des blaugrünen  $\text{Co}(\text{DPAsMP})_2(\text{NCS})_2$

ohne Strukturveränderung (vgl. Tab. 2). Die geringe elektrische Leitfähigkeit dieser Lösung steigt auf Zusatz von Methyljodid<sup>6)</sup> an (vgl. Experimenteller Teil). Daraus ergibt sich, daß eine der möglichen Haftgruppen des Liganden IV im blaugrünen Isomeren nicht am Zentralatom fixiert sein kann. Es ist dies mit Sicherheit die Bisphenylarsin-Gruppierung. Da weiterhin nur eine  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzfrequenz (bei  $2078\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird, schlagen wir die Struktur VII für das blaugrüne Isomere vor.



<sup>12)</sup> H. KING, E. KÖRÖS u. S. NELSON, J. chem. Soc. [London] **1963**, 5449; **1964**, 4832.

<sup>13)</sup> Vergleiche die Spektren von 1, 2-Komplexen der Kobalt(II)-halogenide und pseudo-halogenide mit substituierten Pyridinen [A. LEVER u. S. NELSON, Chem. Commun. **1965**, 168].

Das letztere wird auch bei der Auflösung des braunvioletten  $\text{Co}(\text{DPAsMP})_2(\text{NCS})_2$  in Aceton gebildet (vgl. Tab. 2), und dies spricht eindeutig für die geringe Stabilität der Kobalt—Arsen-Bindung in dieser Verbindung. Sie ist offensichtlich nur stabil, wenn das Chelat V in ein bestimmtes Gitter eingebaut wird. Bricht dieses Gitter zusammen, etwa bei Temperaturerhöhung oder beim Auflösen in Aceton, dann löst sich die Bindung, und es bildet sich das tetraedrische Isomere.

VII muß eine dichtere Packung aufweisen als V, denn es entsteht aus diesem auch bei der Einwirkung von Druck. Wir können daraus den Schluß ziehen, daß eine Chelatstruktur nicht immer raumchemisch günstiger ist als eine offene Struktur.

### Experimenteller Teil

Bisphenylarsino-methylpyridin-(2) (IV, DPAsMP): 150 g Kaliumdiphenylarsid-bisdioxanat<sup>14</sup>) werden in einem Kolben, der mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr und KPG-Rührer versehen ist, in 300 ml ketyliertem Äther suspendiert. Unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser wird langsam eine Lösung von 38 g  $\alpha$ -Chlorpicolin<sup>15</sup>) in 50 ml ketyliertem Äther zugetropft. Die Farbe geht dabei von rot nach hellbraun über. Es wird nun noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und anschließend der Kaliumchloridniederschlag über eine mit Kieselgur bedeckte G3-Fritte abgesaugt. Das Filtrat wird weitgehend eingengt und der Rückstand mit Äthanol aufgenommen. Auf Zusatz von Wasser fällt IV aus. Sämtliche Operationen sind unter Schutzgas durchzuführen. Der reine Ligand und seine alkoholische Lösung sind an der Luft stabil. 27 g (25% auf  $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$  Dioxan bezogen). Fp.: 73—74° (aus Äthanol/Wasser), löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{AsN}$  (321,2) ber.: As 23,40 (gef. 23,10)%.

Zur weiteren Charakterisierung wurde IV mit Methyljodid in Äthanol gekocht. Nach dem Erkalten der Lösung und Zusatz von Äther fiel das 2-[(Bisphenyl-methylarsonium)-methyl]-1-methyl-pyridinium-dijodid aus. Fp. 155°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{AsJ}_2\text{N}$  (605,1) ber.: As 12,39 (gef. 12,35); J 41,80 (41,65)%.

Bis-[bisphenylarsino-methylpyridin-(2)]-dirhodano-nickel(II)  $[\text{Ni}(\text{DPAsMP})_2(\text{NCS})_2]$ : Der Komplex fällt beim Kochen von 1,9 g (6 mMol) IV und 0,55 g Nickel(II)-rhodanid (3 mMol) in äthanolischer Lösung aus. Die blauvioletten Kristalle werden zur Reinigung mehrmals mit Äthanol ausgekocht. 93%; Fp. 253°.

$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{As}_2\text{N}_4\text{NiS}_2$  (817,3) ber.: Ni 7,20 (gef. 7,21); As 18,38 (18,42); NCS 14,20 (13,95)%.

Bis-[bisphenylarsino-methylpyridin-(2)]-dirhodano-kobalt(II)  $[\text{Co}(\text{DPAsMP})_2(\text{NCS})_2]$ : In äthanolischer Lösung werden 1,9 g (6 mMol) IV und 0,55 g (3 mMol) Kobalt(II)-rhodanid unter Schutzgas am Rückfluß gekocht. Nach 2 Stunden engt man im Vakuum ein. Der ausfallende, braunviolette Niederschlag wird aus Äthanol umkristallisiert. 68%, Fp. 183°.

$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{As}_2\text{CoN}_4\text{S}_2$  (817,5) ber.: Co 7,22 (gef. 7,08); As 18,35 (18,60); NCS 14,20 (14,42)%.

Die braunvioletten Kristalle ergeben bei 10—12stündigem Erwärmen auf 130° eine dunkelgrüne Schmelze. Sie erstarrt beim Abkühlen und kann zu einem blaugrünen Pulver

<sup>14</sup>) A. TZSCHACH u. W. LANGE, Chem. Ber. **95**, 1360 (1962).

<sup>15</sup>) W. MATHES u. H. SCHÜLY, Angew. Chem. **75**, 235 (1963).

zerrieben werden. Das letztere wird zur Reinigung mehrere Stunden mit siedendem Äther extrahiert. Fp. 69–70°.  $A_c$  (25°,  $10^{-3}$  m in Aceton):  $32 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$ . Veränderung auf Zusatz von Methyljodid: 30 Minuten 37, 2 Stunden  $46 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{As}_2\text{CoN}_4\text{S}_2$  (817,5) ber.: Co 7,22 (gef. 7,16); As 18,35 (18,20); SCN 14,20 (14,38)%.

Bis-[bisphenylarsino-methylpyridin-(2)]-kupfer(I)-dichlorocuprat (I)  $[\text{Cu}(\text{DPAsMP})_2][\text{CuCl}_2]$ : 2,9 g DPAsMP (9 mMol) und 0,9 g Kupfer(I)-chlorid (9 mMol) werden in 100 ml Benzol unter Argon am Rückfluß gekocht. Nach 2 Stunden wird abgesaugt und das Filtrat langsam mit wenig Äther versetzt. Nach mehreren Stunden scheiden sich feine, elfenbeinfarbene Kristalle ab. Die Ausbeute kann verbessert werden, wenn man den Filtrationsrückstand mit warmem Chloroform extrahiert und die dabei erhaltene Lösung mit Äther versetzt. 60%, Fp. 178–180°.

$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{As}_2\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_2$  (840,5) ber.: Cu 15,10 (gef. 15,05); Cl 8,45 (8,49)%.

[Bisphenylarsino-methylpyridin-(2)]-silber(I)-nitrat  $[\text{Ag}(\text{DPAsMP})\text{NO}_3]$ : In warmer äthanolischer Lösung werden 0,64 g (2 mMol) IV und 0,34 g (2 mMol) Silbernitrat umgesetzt. Nach wenigen Minuten scheiden sich farblose, lichtempfindliche Kristalle ab, die abgesaugt und mit Äthanol gewaschen werden. 84%; Fp. 226°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{AgAsN}_2\text{O}_3$  (491,1) ber.: Ag 21,97 (gef. 21,75);  $\text{NO}_3$  12,60 (12,88); As 15,25 (15,10)%.

Die Arsenbestimmung erfolgte bromatometrisch nach SCHULEK und VILECZ<sup>16</sup>). Im Falle des Kupfer(I)-Komplexes lieferte diese Methode in Übereinstimmung mit den Angaben der Autoren einen zu tiefen Wert.

Die Aufnahme der Reflexionsspektren erfolgte mit dem Spektralphotometer VSU 1 vom VEB Carl Zeiss Jena. Als Standard diente Magnesiumoxid.

Die magnetischen Messungen führte dankenswerterweise Herr K. STAIGER aus. Für die Aufnahme der Reflexionsspektren und IR-Spektren danken wir Fräulein CH. SCHINDHELM und Fräulein K. BAIER, Frau G. HESSE und Frau L. PLAKE danken wir für die organischen Analysen.

<sup>16</sup>) E. SCHULEK u. P. VILECZ, Z. analyt. Chem. **76**, 81 (1929).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 30. August 1967.