

**PRÄPARATIVE, SPEKTROSKOPISCHE
UND STEREOCHEMISCHE
UNTERSUCHUNGEN
AN QUADRATISCH-
PYRAMIDALEN UND
OKTAEDRISCHEN METALLKOMPLEXEN**

WOLFGANG ANTON HERRMANN

PRÄPARATIVE, SPEKTROSKOPISCHE UND STEREOCHEMISCHE
UNTERSUCHUNGEN AN QUADRATISCH-PYRAMIDALEN UND OKTAEDRISCHEN
METALLKOMPLEXEN

DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

VORGELEGT VON
WOLFGANG ANTON HERRMANN
GEBOREN IN KELHEIM/ DONAU

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. Henri Brunner

Promotionsgesuch eingereicht am: 12. Juni 1973

Das Kolloquium fand statt am:

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 1971 bis April 1973 am Lehrstuhl Prof. Dr. Brunner für Anorganische Chemie der Universität Regensburg.

Meinem verehrten Lehrer,

HERRN PROFESSOR DR. HENRI BRUNNER,

danke ich für die vielen Diskussionen, mit denen er das Gelingen dieser Arbeit entscheidend gefördert hat.

MEINER FAMILIE GEWIDMET

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG.....	1
2	OPTISCH AKTIVE QUADRATISCH-PYRAMIDALE METALL-KOMPLEXE.....	3
2.1	CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL-(PYRIDIN-CARBALDEHYD (2)-IMIN)-METALL-CHLORIDE UND -HEXAFLUOROPHOSPHATE	4
2.1.1	DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN.....	5
2.1.2	DIASTEREOMERENTRENNUNG.....	7
2.1.3	INFRAROT-SPEKTREN.....	8
2.1.4	¹ H-NMR-SPEKTREN.....	10
2.1.4.1	<i>Das Pyridin-System.....</i>	10
2.1.4.2	<i>Das Imin-System.....</i>	11
2.1.4.3	<i>Magnetische Nichtäquivalenz.....</i>	12
2.1.4.4	<i>Diastereomerie-Effekte.....</i>	12
2.1.5	ELEKTRONENSPEKTREN UND CD-SPEKTREN.....	14
2.2	KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN.....	19
2.2.1	EPIMERISIERUNG DER DIASTEREOMEREN.....	19
2.2.2	FEHLERBELASTUNG DER ARRHENIUS- UND EYRING-PARAMETER.....	26
2.2.3	REAKTIONSMCHANISMUS.....	27
2.2.4	STERISCHE UND ELEKTRONISCHE EFFEKTE.....	31
2.3	(+)- UND (-)-CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL-S-(α -METHYL-N-(PYRROLYLATO(2)-METHYLEN)-BENZYLAMIN)-MOLYBDÄN.....	37
2.3.1	DARSTELLUNG UND DIASTEREOMERENTRENNUNG.....	37
2.3.2	¹ H-NMR-SPEKTREN.....	41
2.3.3	INFRAROT-SPEKTREN.....	43

2.3.4	MASSENSPEKTRUM.....	44
2.3.5	KINETIK UND MECHANISMUS DER EPIMERISIERUNG.....	45
2.4	CYCLOPENTADIENYL- <i>S</i> -(α -METHYL- <i>N</i> -(PYRIDYL(2)-METHY- LEN)-BENZYLAMIN-VANADIN.....	49
2.5	VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG ENANTIOMERER KOMPLEXE...	50
2.5.1	EIN 3-BROMCAMPHER-10-SULFONAT-KOMPLEX.....	50
2.5.2	KOMPLEXE MIT 8-HYDROXYCHINOLIN UND 8-HYDROXYCHINO LIN-7-CARBONSÄURE ALS CHELATLIGANDEN.....	52
3	OPTISCH AKTIVE OKTAEDRISCHE CARBONYL-METALL-KOM- PLEXE.....	55
3.1	TETRACARBONYL-(PYRIDIN-CARBALDEHYD(2)-IMIN)-ME- TALL(O)-KOMPLEXE.....	56
3.1.1	DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN.....	56
3.1.2	INFRAROT-SPEKTREN.....	57
3.1.3	ELEKTRONENSPEKTREN UND SOLVATOCHROMIE.....	58
3.1.4	MASSENSPEKTREN.....	60
3.2	TRICARBONYL-TRIPHENYLPHOSPHIN-(PYRIDIN-CARBALDE- HYD(2)-IMIN)-METALL(O)-KOMPLEXE.....	62
3.2.1	DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN.....	62
3.2.2	INFRAROT-SPEKTREN.....	63
3.2.3	ELEKTRONENSPEKTREN.....	64
3.2.4	¹ H-NMR-SPEKTREN.....	64
3.3	KOMPLEXE MIT OPTISCH AKTIVEM CHELATLIGANDEN.....	66
3.3.1	DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN.....	66
3.3.2	DIASTEREOMERENTRENNUNG.....	68
4	EXPERIMENTELLER TEIL.....	69
4.1	DARSTELLUNG UND REINIGUNG DER AUSGANGSVERBINDUNGEN	69
4.1.1	AMINE UND ALDEHYDE.....	69

4.1.1.1	Darstellung von 4-Methyl-pyridin-carbaldehyd(2)..	70
4.1.2	ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFT ZUR DARSTELLUNG DER SCHIFFSCHEN BASEN.....	72
4.1.3	DARSTELLUNG VON <i>s</i> - α -METHYL- <i>N</i> -(CHINOLINYL(2)-METHYLEN)-BENZYLAMIN.....	72
4.1.4	DARSTELLUNG VON <i>s</i> - α -METHYL- <i>N</i> -(PYRROLYL(2)-METHYLEN)-BENZYLAMIN-NATRIUMSALZ.....	75
4.2	ALLGEMEINE VORSCHRIFT ZUR DARSTELLUNG DER CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL-(PYRIDIN-CARBALDEHYD(2)-IMIN)-METALL-CHLORIDE.....	75
4.3	ALLGEMEINE VORSCHRIFT ZUR DARSTELLUNG DER CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL-(PYRIDIN-CARBALDEHYD(2)-IMIN)-METALL-HEXAFLUOROPHOSPHATE.....	79
4.4	DIASSTEREOMERENTRENNUNG.....	79
4.5	DARSTELLUNG VON CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL- <i>s</i> -(α -METHYL- <i>N</i> -(PYRIDYL(2)-ACETYL)-BENZYLAMIN-MOLYBDÄN-HEXAFLUOROPHOSPHAT.....	87
4.6	DARSTELLUNG VON CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL- <i>s</i> -(α -METHYL- <i>N</i> -(PYRIDYL(2)-METHYLEN)-BENZYLAMIN)-VANADIN.....	87
4.7	DARSTELLUNG VON CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL- <i>s</i> -(α -METHYL- <i>N</i> -(PYRROLYLATO(2)-METHYLEN)-BENZYLAMIN-MOLYBDÄN UND DIASSTEREOMERENTRENNUNG.....	88
4.8	DURCHFÜHRUNG DER KINETISCHEN MESSUNGEN.....	92
4.8.1	KOMPLEXE DER PYRIDIN-REIHE.....	92
4.8.2	KOMPLEXE DER PYRROL-REIHE.....	94
4.9	VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG ENANTIOMERER KOMPLEXE...	95
4.9.1	DARSTELLUNG VON SILBER-(3-BROMCAMPHER-10-SULFONAT).....	95
4.9.2	DARSTELLUNG VON CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL- <i>s</i> -	

	(α -METHYL- <i>N</i> -(PYRIDYL(2)-METHYLEN)-ÄTHYLAMIN)- MOLYBDÄN-(3-BROMCAMPHER-10-SULFONAT).....	95
4.9.3	DARSTELLUNG VON CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL-(8- HYDROXYCHINOLINATO)-WOLFRAM.....	96
4.9.4	DARSTELLUNG VON CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL-(7- CARBONSÄURE-8-HYDROXYCHINOLINATO)-MOLYBDÄN.....	97
4.10	ALLGEMEINE VORSCHRIFT ZUR DARSTELLUNG DER TETRA- CARBONYL-(PYRIDIN-CARBALDEHYD(2)-IMIN)-METALL(O)- KOMPLEXE VON CHROM, MOLYBDÄN UND WOLFRAM.....	98
4.11	DARSTELLUNG VON TETRACARBONYL-(PYRIDIN(2)-ALD- OXIM)-MOLYBDÄN(O).....	104
4.12	ALLGEMEINE VORSCHRIFT ZUR DARSTELLUNG DER TRICAR- BONYL-TRIPHENYLPHOSPHIN-(PYRIDIN-CARBALDEHYD(2)- IMIN)-METALL(O)-KOMPLEXE VON CHROM, MOLYBDÄN UND WOLFRAM.....	104
4.12.1	VARIANTE A.....	104
4.12.2	VARIANTE B.....	106
4.13	DIASTEREOMERENTRENNUNG.....	107
5	ZUSAMMENFASSUNG.....	109
6	LITERATURVERZEICHNIS.....	114
7	FALTTAFEL MIT DEN FORMELBILDERN DER WICHTIGSTEN VERBINDUNGEN.....	121

1 EINLEITUNG

Die Entdeckung der optischen Aktivität an Cyclopentadienyl-carbonyl-nitrosyl-triphenylphosphin-mangan-hexafluorophosphat eröffnete ein neues attraktives Teilgebiet der modernen metallorganischen Chemie ^{1,2}), denn chirale Verbindungen sind insbesondere für reaktionsmechanistische Studien vortrefflich geeignet. So ist es in einigen Fällen bereits gelungen, die Stereochemie von Ligandenaustauschprozessen durch Verfolgung von Drehwertsänderungen während der Reaktion aufzuklären ^{3,6}). Die klassische Koordinationszahl 4 — in Gestalt eines verzerrten Tetraeders mit Mangan ^{3,4,7,8}), Eisen ^{5,9}), Kobalt ^{10, 11}) und Molybdän ^{6,11}) als Zentralmetalle verifiziert — wurde bisher am intensivsten bearbeitet. Mithilfe der polarimetrischen Kinetik konnte neuerdings auch die Frage nach der Konfigurationsstabilität optisch aktiver Mangankomplexe in Abhängigkeit von Substituenten-Effekten elektronischer Natur beantwortet werden ⁸).

Optisch aktive Chelatkomplexe mit oktaedrischer Struktur sind seit den grundlegenden Arbeiten von Alfred Werner ¹²) in grosser Zahl bekannt. Die Darstellung optisch aktiver Carbonylmetall-Komplexe der Koordinationszahl 6 von Chrom(O), Molybdän (O) und Wolfram (O) ist Gegenstand eines Teils der vorliegenden Arbeit (vgl. Abschnitt 3).

Auch pentakoordinierte optisch aktive Carbonylmetall-Komplexe waren bislang nicht bekannt. In neuerer Zeit erfährt die Koordinationszahl 5 besondere Aufmerksamkeit. Sie ist z.B. in der Chemie des Phosphors von weitreichender Bedeutung. G.Wittig und seine Schule haben die Synthesen asymmetrischer P(V)-Verbindungen intensiv bearbeitet, waren aber für viele Jahre nicht in der Lage, irgendein Anzeichen optischer Aktivität zu entdecken ^{13,14}). So konnte erst 1966 D.Hellwinkel über ein

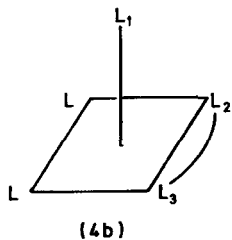
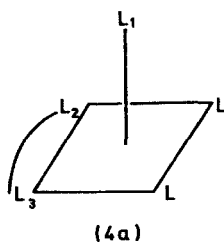
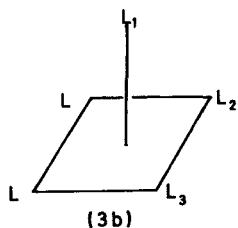
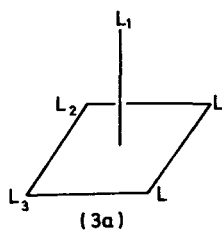
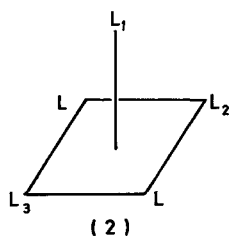
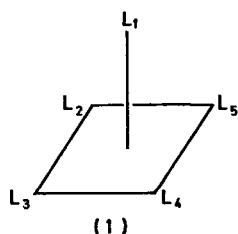
optisch aktives Pentaarylphosphoran berichten, das über einen tetragonal-pyramidalen Übergangszustand mit seinem Enantiomeren im Gleichgewicht steht ¹⁵). Inzwischen wurden auch die analogen Organyl-bis(2.2'-biphenylen)-Verbindungen von Arsen ¹⁶) und Antimon ¹⁷) beschrieben. In der Stereochemie solcher Moleküle findet die von R.S.Berry konzipierte Idee der Pseudorotation ihren Niederschlag ¹⁸); wie I.Ugi und P.Gillespie unlängst zeigen konnten, stellt für die Erklärung pentatopaler regulärer Gerüstumlagerungen auch der alternative Turnstile-Mechanismus eine realistische Möglichkeit dar ^{19,20}).

Auch in der metallorganischen Chemie kennt man das Phänomen der dynamischen Stereochemie. So kann die schon frühzeitig mithilfe der ¹³C-Kernresonanzspektroskopie entdeckte Äquivalenz aller Carbonyl-Gruppen in Eisenpentacarbonyl nur als schneller intramolekularer Positionsaustauschprozeß verstanden werden ²¹). Einer gleichermaßen bei Raumtemperatur bereits nachweisbaren Gerüstplatzäquilibrierung unterliegt auch Tetrakis(trimethylphosphin)-hydrido-kobalt(I) ²²), ebenso einige pentakoordinierte Carbonyl-Komplexe des Iridiums ²³).

Kinetisch stabiler sind die tetragonal-pyramidalen Metall-Komplexe vom Typ $C_5H_5Mo(CO)_2LX$ mit $L = PR_3$ und $P(OR)_3$ sowie $X = H, D, CH_3, C_6H_5CH_2, Cl, Br$ und J . ¹H-NMR-spektroskopische Studien lassen den Schluß zu, daß die cis-trans-Isomerisierungen dieser Moleküle ebenfalls ohne Spaltung von Bindungen verlaufen ^{24,29}). Die Aktivierungsenergien sind dabei kaum von L abhängig, sprechen aber auf den Charakter von X empfindlich an und nehmen in der Reihe von $X = H$ (12-13 kcal/mol) nach $X = J$ (22-24 kcal/mol) stark zu ²⁶). Solche Umordnungsprozesse innerhalb eines Moleküls lassen die Chemie der Koordinationszahl 5 besonders interessant erscheinen, vor allem dann, wenn Aussagen über Geschwindigkeit und Aktivierungsparameter der Konfigurationsänderung möglich erscheinen.

2 OPTISCH AKTIVE QUADRATISCH-PYRAMIDALE METALLKOMPLEXE

Für fünffach koordinierte Moleküle gibt es im wesentlichen zwei idealisierte Strukturmodelle: die *trigonale Bipyramide* und die *tetragonale Pyramide*. Bei der Permutation der Ligandenpositionen einer trigonalen Bipyramide mit fünf verschiedenen Substituenten entstehen zehn geometrische Isome-



re, von denen jedes einzelne in Form von Bild und Spiegelbild auftreten kann. Für eine tetragonale Pyramide (1) mit fünf verschiedenen Liganden sind 15 geometrische Isomere und unter Einschluß der Enantiomeren insgesamt 30 Isomere denkbar.

Bestimmte Isomere lassen sich in beiden Fällen nur isolieren, wenn gewisse Vereinfachungen vorgenommen werden: Sind z.B. in einem tetragonal-pyramidalen Molekül zwei der fünf Liganden identisch ($L_4 = L_5 = L$) und wird ein Substituent L_1 an der Spitze der Pyramide festgehalten, so sind nur noch drei Isomere (2), (3a) und (3b) möglich, von denen die beiden cis-Verbindungen (3a) und (3b) enantiomer sind. Verwendet man anstelle von L_2 und L_3 einen unsymmetrischen Chelatliganden L_2L_3 , so kann man die trans-Form ausschließen, ohne die Chiralität der cis-Formen (4a) und (4b) aufzuheben.

Als Ausgangsverbindungen für die Darstellung von Komplexen des Typs (4) schienen sich die Cyclopentadienyl-tricarbonyl-halogenide von Molybdän ^{30,31)} und Wolfram ³¹⁾ gut zu eignen. Sie reagieren mit zahlreichen Stickstoff- ³²⁻³⁵⁾ und Phosphorliganden ³²⁻³⁷⁾ unter CO- und/oder Cl-Eliminierung zu stabilen kationischen oder neutralen Komplexen. $C_5H_5Mo(CO)-((C_6H_5)_2PCH_2-CH_2P(C_6H_5)_2)Cl$ besitzt tetragonal-pyramidale Struktur ³⁸⁾, in der sich der Cyclopentadienyl-Rest ebenso wie in Cyclopentadienyl-tricarbonyl-molybdän-chlorid ³⁹⁾ sowie allen anderen röntgenographisch untersuchten Komplexen dieser Art ⁴⁰⁻⁴⁸⁾ an der Spitze des Koordinationspolyeders befindet.

2.1 CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL-(PYRIDIN-CARBALDEHYD(2)-IMIN)-METALL-CHLORIDE und -HEXAFLUOROPHOSPHATE ^{49,50)}

Über Kondensationsprodukte heterocyclischer Aldehyde mit Aminen und Hydrazinen wurde bereits vor über 50 Jahren berichtet ⁵¹⁾. Obwohl das Koordinationsverhalten von Azomethin-Derivaten gegenüber positiv geladenen Metall-Ionen, wie Cr(III), Fe(II), Co(III), Zn(II), Cu(II) und Hg(II), in der

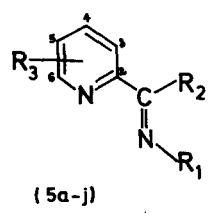
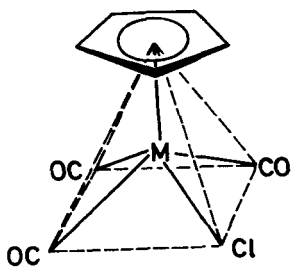
Folgezeit intensiv bearbeitet wurde ⁵²⁻⁵⁶), waren Komplexverbindungen von Schiffischen Basen des Pyridin-carbaldehyds(2) mit Metallcarbonylen bis vor kurzem nicht bekannt. Lediglich die beiden geometrischen Isomeren von Pyridin-carbaldehyd(2)-(pyridyl(2)-hydrazon) ("paphy") und ihre Komplexbildungsfähigkeit wurden eingehender untersucht ⁵⁷⁻⁶¹). Die heterocyclischen Schiffischen Basen (5a-j) sollten sich als zweizählige Chelatliganden L_2L_3 für eine Komplexbildung mit Carbonylmetall-Verbindungen eignen, sofern sie in der energetisch begünstigten (cis)-anti-Konfiguration vorliegen.

2.1.1 DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN

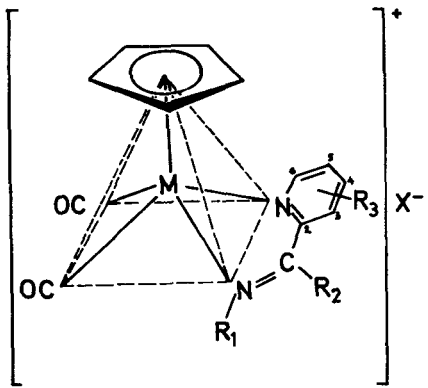
Setzt man die Cyclopentadienyl-tricarbonyl-metall-chloride von Molybdän (6) oder Wolfram (7) mit den Azomethinen (5a-j) mehrere Stunden in Benzol am Rückfluß um, so bilden sich unter Abspaltung einer CO-Gruppe und Verdrängung des Chlorid-Ions in die äußere Koordinationssphäre in guten Ausbeuten gemäß Gleichung (I) die intensiv gefärbten Cyclopentadienyl-dicarbonyl-(pyridin-carbaldehyd(2)-imin)-metall-chloride (8a-j) bzw. (9a-i).

Leitfähigkeitsmessungen (Tab. 17) in Aceton, Wasser und Dimethylsulfoxid bestätigen den Elektrolytcharakter der in stark polaren Lösungsmitteln gut löslichen, in Äther und Benzol dagegen sehr schlecht bzw. unlöslichen Reaktionsprodukte. Da die Chlorid-Komplexe nur schwer analysenrein zu erhalten sind, wurden die Kationen in Form ihrer PF_6 -Salze (10a-j) bzw. (11a-i) isoliert, die sich aus wäßrig-äthanolischer Lösung durch doppelte Umsetzung von (8a-j) bzw. (9a-i) mit Ammoniumhexafluorophosphat quantitativ fällen lassen. Die für die Komplexe gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten sind größenordnungsmäßig mit den für NH_4PF_6 ermittelten Werten vergleichbar (Tab. 17).

Die diamagnetischen PF_6 -Salze (10a-i) und (11a-i) sind im kristallinen Zustand luftstabil; sie zersetzen sich jedoch



-CO Gleichung (1)



8,9: X=Cl
10,11: X=PF₆

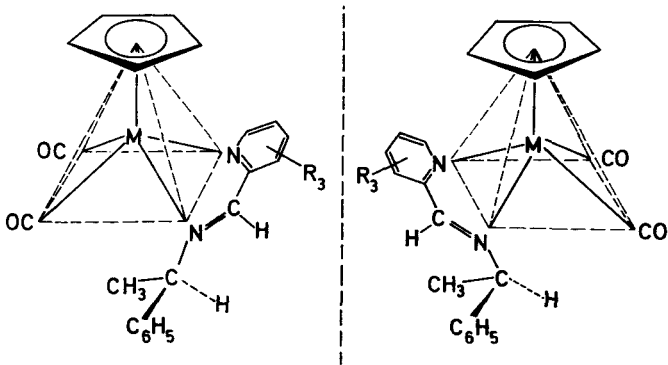
	8,10	9,11
M	Mo	W

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
R ₁	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃ CH(C ₆ H ₅) = R*	R*	R*	R*	R*	R*
R ₂	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃
R ₃	H	H	H	H	H	4-CH ₃	6-CH ₃ , 4,6-CH ₃	5,6-benzo		H

in Lösung bei Einwirkung von Tageslicht und Luftsauerstoff unter Entfärbung und schwacher Zunahme der Leitfähigkeiten langsam. In kristalliner Form zeigen die Komplexe kräftigen grünen Metallglanz. Die Verbindung (10j) mit $R_2 = CH_3$ zersetzt sich bei Luftzutritt auch im festen Zustand innerhalb von wenigen Tagen vollständig und ist in gelöster Form extrem sauerstoffempfindlich.

2.1.2 DIASTEREOMERENTRENNUNG

Bei der Umsetzung von (6) bzw. (7) mit den Schiffschen Basen von *s*-(-)- α -Methylbenzylamin und den verschiedenen Aldehyden der Pyridin-Reihe entstehen Diastereomerenpaare. Die Diastereomerenmischungen (10e-i), (11e), (11g) und (11i) lassen sich aufgrund ihres unterschiedlichen Kristallisationsverhaltens voneinander trennen. So kristallisiert z.B. aus einer



(±)	10e	10f	10g	10h	10i	11e	11g	11i
(+) ³⁶⁵	12	14	16	18	20	22	24	26
(-) ³⁶⁵	13	15	17	19	21	23	25	27

Fig. 1.

Lösung von (10e) in einem Aceton/Methylenchlorid/Äthanol-Gemisch (20:3:1) bevorzugt das bei 365 nm linksdrehende Isomere (13) aus; aus einer entsprechenden Lösung von (11e) scheidet sich dagegen das rechtsdrehende Isomere (22) in der kristallinen Fraktion ab. Nach fünf bis sechs Kristallisationsschritten ändern sich die spezifischen Drehwerte in der Regel nicht mehr (Tab. 1). Nur im Falle der Verbindung (10j) mit der Schiffschen Base (5j) aus 2-Acetyl-pyridin und *s*-(-)- α -Methylbenzylamin als Liganden blieb die Diastereomerentrennung durch Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln sowie durch Extraktion mit Methylenchlorid bei -35 bis -5 °C und mit Äther bei Raumtemperatur erfolglos.

Die absoluten Konfigurationen der diastereomeren Komplexe sind nicht bekannt. Die in Fig. (1) getroffene Zuordnung ist deshalb willkürlich. Eine Röntgenstrukturanalyse von (17) befindet sich zur Zeit in Arbeit; die Verbindung kristallisiert orthorhombisch mit der Raumgruppe $P2_12_12_1$; die Abmessungen der Elementarzelle betragen $a = c = 15.5 \text{ \AA}$ und $b = 9.3 \text{ \AA}$ (62).

2.1.3 INFRAROT-SPEKTREN

Wegen der zahlreichen Absorptionen der komplexgebundenen Schiffschen Base ist eine vollständige Zuordnung aller infrarotaktiven Normalschwingungen des Metall-C₅H₅-Systems in den IR-Spektren der Komplexe (12) bis (27) nicht möglich. Die zwischen 820 und 890/cm zu erwartenden Absorptionen ergeben mit den in diesem Bereich erscheinenden P-F-Streckschwingungen des Anions (63) eine intensive, schlecht aufgelöste Bandengruppe. Zur Abschätzung des Einflusses, den der Chelatligand auf die elektronischen Verhältnisse am Metall-Atom ausübt, eignet sich am besten ein Vergleich der IR-Spektren von (10) und (11) mit denen der analogen Verbindungen $\{C_5H_5M(CO)_4\}(PF_6)$ (63, 64) (M = Mo und W). Dabei zeigt sich, daß die Einführung einer Schiffschen Base in das Molekül praktisch keine Veränderungen der C₅H₅-Ringfrequenzen bei 1417-1427/cm, 1106-1109/cm und 1006-

Tab. 1. Spezifische Drehwerte $(\alpha)_{\lambda}^{25}$ (grad) der Molybdän-Komplexe (12-21) und der Wolfram-Komplexe (22-27) (in Aceton; $c = 0.07 - 0.14 \text{ mg/ml}$)

Verbindung	Spezifische Drehwerte $(\alpha)_{\lambda}^{25}$					
	λ (nm):	334	365	404	436	579
(12)		+470	+3040	+1950	+1870	-820
(13)		-620	-4150	-3180	-2310	+905
(14)		+960	+4050	+3330	+2475	-1010
(15)		-880	-3950	-3420	-2510	+995
(16)		+995	+4690	+3230	+2490	-1220
(17)	a)		-6950	-4330	-2530	+230
(18)	a)		+4895	+4310	+2840	-655
(19)	a)		-6830	-4695	-3210	+995
(20)	a)		+1450	+4670	+4190	b)
(21)	a)		-1890	-4510	-3470	c)
(22)		+330	+1420	+2105	+3050	-320
(23)		-290	-1210	-2010	-2785	+315
(24)		+2300	+2605	+3275	a)	a)
(25)		-2415	-2450	-3370	a)	a)
(26)		+280	+2105	-2490	+2450	a)
(27)		-295	-1985	+2505	-2500	a)

a) Lichtdurchlässigkeit < 5 %.

b) Kleiner negativer Drehwert.

c) Kleiner positiver Drehwert.

1012/cm bewirkt. Dagegen sind die CO-Valenzschwingungen im Vergleich zu den Cyclopentadienyl-tetracarbonyl-Kationen um 100-170/cm nach niedrigen Wellenzahlen verschoben. Demzufolge wird die durch den starken Donorcharakter der beiden Stickstoffatome verursachte Erhöhung der Elektronendichte am Metall-Atom hauptsächlich von den CO-Gruppen übernommen. Die Erniedrigung der Bindungsordnung innerhalb der Azomethin-Gruppierung bei der Komplexbildung führt erwartungsgemäß zu einer Abnahme der entsprechenden C=N-Valenzschwingungsfrequenz um etwa 30/cm (Tab. 21 und 22).

In den IR-Spektren polykristalliner Proben beobachtet man bisweilen Aufspaltungen der beiden CO-Valenzschwingungsbanden, die bei Aufnahme der Spektren in Aceton-Lösung wieder verschwinden.

2.1.4 ^1H -NMR-SPEKTREN

2.1.4.1 Das Pyridin-System

Die Protonen H^3 , H^4 , H^5 und H^6 des 2-substituierten Pyridin-Ringes stellen ein ABCX-System dar. Die zu erwartenden vier

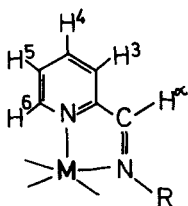


Fig. 2.

Multipletts konnten im 100-MHz-Spektrum der Verbindung (10b) zugeordnet werden. Aus der Anzahl und den Intensitäten der Multiplett-Komponenten sowie den Kopplungskonstanten ergibt sich folgendes Bild: Als Resonanz bei tiefstem Feld erscheint ein Dublett, dessen weitere Aufspaltung nur angedeutet ist. Die verborgenen Kopplungskonstanten dürften kleiner als 0.8 Hz sein. Dieses Dublett, dem man die Kopplungskonstante $J_{6,5} = 5.9$ Hz

entnimmt, gehört zu Proton H^6 (vgl. Fig. 2), das durch die Nachbarschaft des Heteroatoms am wenigsten abgeschirmt ist. Wie nach der Methode der 1. Näherung zu erwarten ist, ergibt das

Proton H^3 eine aus acht Linien bestehende symmetrische Signalgruppe, die folgende Kopplungen enthält: $J_{3,4} = J_{4,5} = 7.8$ Hz, $J_{3,5} = 1.7$ Hz und $J_{3,6} = 0.8$ Hz. Die Zuordnung der verbleibenden, sehr ähnlich strukturierten symmetrischen Signalgruppen zu H^4 und H^5 gelingt mithilfe der folgenden Betrachtung: H^4 koppelt mit H^3 und H^5 nahezu gleich stark ^{66, 67}). Da die weitere Aufspaltung durch meta-Kopplung mit H^6 im Vergleich dazu gering ist ($J_{4,6} < 2$ Hz), sollte H^4 sechs getrennte Signalgruppen ergeben. Unter der Voraussetzung, daß die Differenz der Kopplungskonstanten $J_{5,4}$ und $J_{5,6}$ annähernd so groß ist wie die Kopplung $J_{5,3}$, müßten die beiden innersten Linien des zu erwartenden 8-Komponenten-Systems von H^5 zusammenfallen (Intensitätsverhältnis 1:1:1:2:1:1:1).

Diese Überlegungen finden sich bestätigt, da die Beziehung $J_{5,4} - J_{5,6} = J_{5,3}$ erfüllt ist. In allen Spektren ergibt sich beim Gang nach höherem Feld die Resonanzreihenfolge H^6, H^3, H^4, H^5 (Tab. 2 und 20).

2.1.4.2 Das Imin-System

Die Schiffsche Base (5a) zeigt im 1H -NMR-Spektrum für die Methylgruppe infolge Kopplung mit dem Imin-Proton H^a (vgl. Fig. 2) ein Dublett, während das Imin-Proton durch Kopplung mit den Methylprotonen als Quartett erscheint ($J_{CH_3, H^a} = 1.7 - 1.8$ Hz). Beim Übergang von (5a) zu den Komplexen (10a) und (11a) beobachtet man eine signifikante Abnahme der Kopplungskonstanten J_{CH_3, H^a} (Tab. 20). Ähnliche Effekte wurden beim Vergleich der 1H -NMR-Spektren von N-Methyl-benzaldimin mit dem zugehörigen Immonium-Ion gefunden ⁶⁸). Hückel-MO-Berechnungen führten zu dem Schluß, daß die Abnahme der Kopplungskonstanten auf eine erniedrigte Bindungsordnung der Azomethin-Gruppierung als Folge der Protonierung am Imin-Stickstoff zurückzuführen ist ⁶⁹). Dieser Deutungsversuch scheint auch für die Komplexe (10a) und (11a) anwendbar, zumal dadurch die Interpretation der IR-Spektren gestützt wird. In Einklang mit dem starken Donor-Charakter der Schiffschen Basen des Pyridin-carbaldehyds(2) und seiner Methyl-substituierten Derivate findet man in den Komplexen (12) bis (27) eine

Verschiebung der H^a -Resonanz bis zu 60 Hz nach tieferem Feld im Vergleich zu den freien Liganden (Tab. 2 und 16).

2.1.4.3 Magnetische Nichtäquivalenz

In den Komplexen (10b) und (11b) sollten die beiden Methylgruppen des Isopropylrestes infolge der Asymmetrien an den Metall-Atomen diastereotop und somit magnetisch nichtäquivalent sein ^{70,71}). Übereinstimmend damit weist das 100-MHz-Spektrum von (10b) im Methylbereich zwei gleich intensive Dubletts bei $\tau = 8.40$ ppm auf, deren Schwerpunkte nur 1.8 Hz voneinander getrennt sind. Die Kopplungskonstante $J_{CH_3,CH}$ beträgt 6.6 Hz. Da die CH_3 -Signale in der Molybdän-Verbindung (10b) sehr nahe beieinander liegen, dürften auch die im 60-MHz-Spektrum der Wolfram-Verbindung (11b) vorhandenen verbreiterten Dublett-Linien wegen der magnetischen Nichtäquivalenz weiter aufgespalten sein.

2.1.4.4 Diastereomerie-Effekte

Während die Verbindungen (12) und (13) bzw. (22) und (23) in ihren 1H -NMR-Spektren überraschenderweise übereinstimmen, weisen die Diastereomeregemische (10 f-i), (11g) und (11i) für den Cyclopentadienyl-Rest je zwei Signale auf, deren Resonanzlagen sich bei 60 MHz Betriebsfrequenz bis zu 20 Hz voneinander unterscheiden. Da das Spin-System des C_5H_5 -Ringes als scharfes Singulett hoher Intensität und von anderen Signalen getrennt erscheint, ist dieser Diastereomerie-Effekt von hohem diagnostischem Wert für die Beurteilung der optischen Reinheit getrennter diastereomerer Verbindungen. Die Unterschiede zwischen den Diastereomeren mit ringsubstituierten Schiffschen Basen schlagen sich im übrigen auch in den Schmelz- bzw. Zersetzungspunkten der entsprechenden Komplexe nieder (Tab. 19a und 19b).

Das Diastereomeregemisch (10j) weist im 60-MHz-Spektrum für die Cyclopentadienyl-Protonen ebenfalls zwei Signale auf, die gleich intensiv sind und um ca. 5 Hz voneinander getrennt

erscheinen. Auch für die α -CH₃-Gruppe beobachtet man zwei Signale, die sich in ihrer Resonanzlage um ca. 2.5 Hz unterscheiden. (Im Spektrum der freien Schiffschen Base erscheint an dieser Stelle nur ein Singulett; vgl. Tab. 16.) Da sich die beiden Diastereomeren nicht trennen ließen, lag der Verdacht geringer Konfigurationsstabilität nahe, weswe-

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektren der Komplexe (10j), (14-21) und (24-27) (in Aceton-d₆ gg. i-TMS)

Verbindung	$\tau_{C_5H_5}$	τ_{4-CH_3}	τ_{6-CH_3}	τ_{CH,CH_3}	τ_{CH,C_6H_5}	τ_{H^a}	$\tau_{\alpha-CH_3}$
(10j)	3.97 4.05	u. —	—	c)	=2.6 ^{a)}	—	7.37 u. 7.40
(14)	4.43	7.40	—	8.03	=2.5 ^{a)}	b)	—
(15)	4.24	7.39	—	c)	=2.5 ^{a)}	b)	—
(16)	4.20	—	7.05	8.00	=2.5 ^{a)}	0.67	—
(17)	3.87	—	7.03	c)	2.60	0.83	—
(18)	3.95	—	7.04	c)	=2.5 ^{a)}	0.79	—
(19)	3.92	7.44	7.08	8.10	2.60	0.98	—
(20)	4.13	—	—	c)	=2.5 ^{a)}	0.43	—
(21)	3.82	—	—	8.03	=2.6 ^{a)}	0.60	—
(24)	3.83	—	6.93	c)	=2.5 ^{a)}	0.60	—
(25)	3.72	—	6.88	c)	2.62	b)	—
(26)	3.92	—	—	—	=2.5	0.60	—
(27)	4.00	—	—	8.03	=2.5	0.56	—

- a) Nicht eindeutig zuzuordnen.
 b) Mittelpunkt eines Multipletts.
 c) Dublett durch Lösungsmittel-Signale ganz oder teilweise überdeckt.

gen Hochtemperatur ¹H-NMR-Spektren aufgenommen wurden. Die beiden Cyclopentadienyl-Signale veränderten jedoch ihre gegenseitige Lage ($\Delta\nu = 4$ Hz) bei Temperaturerhöhung bis 95 °C in Dimethylformamid-d₇ nicht. Ebensowenig konnte Linienverbreiterung festgestellt werden.

2.1.5 ELEKTRONENSPEKTREN UND CD-SPEKTREN

Das allgemeine Aussehen der Elektronenspektren der neuen Verbindungen wird durch eine intensive, breite Bande im Spektralbereich zwischen 520 und 555 nm (19220-18020/cm) bestimmt, an deren kurzwelliger Seite sich eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Schulter anschließt. Meist tritt in den Spektren noch eine Bande bei 345-370 nm von vergleichsweise geringer Intensität auf (Tab. 23 und Abb. 1). Die Frequenzen ν_1 und ν_2 der farbbestimmenden Elektronenübergänge unterscheiden sich für zusammengehörige Diastereomere um $\Delta\nu_1 = 3-5$ nm bzw. $\Delta\nu_2 = 3-15$ nm.

In den CD-Spektren der Diastereomeren (12) bis (27) fallen die hohen spezifischen Elliptizitäten (θ_{max}) besonders auf (Abb. 2-4). Sie übertreffen die bisher an optisch aktiven metallorganischen Mangan-⁷⁾ und Eisen-Komplexen ⁹⁾ gemessenen erheblich und erreichen Werte in der Größenordnung von $0.6 \cdot 10^5$ grad \cdot l/mol \cdot cm. Die im sichtbaren Spektralbereich auftretenden intensivsten langwelligen Banden entsprechen den nur als Schultern ν_2 zu erkennenden Absorptionen in den zugehörigen Elektronenspektren. Die dominierenden CD-Absorptionen sind für einander zugeordnete Diastereomere gegeneinander um wenige nm verschoben. Da die Konfigurationen am Metallatom dabei entgegengesetzt sind, weisen die CD-Kurven erwartungsgemäß entgegengesetzte Cotton-Effekte auf und verlaufen über Teilbereiche nahezu spiegelbildlich.

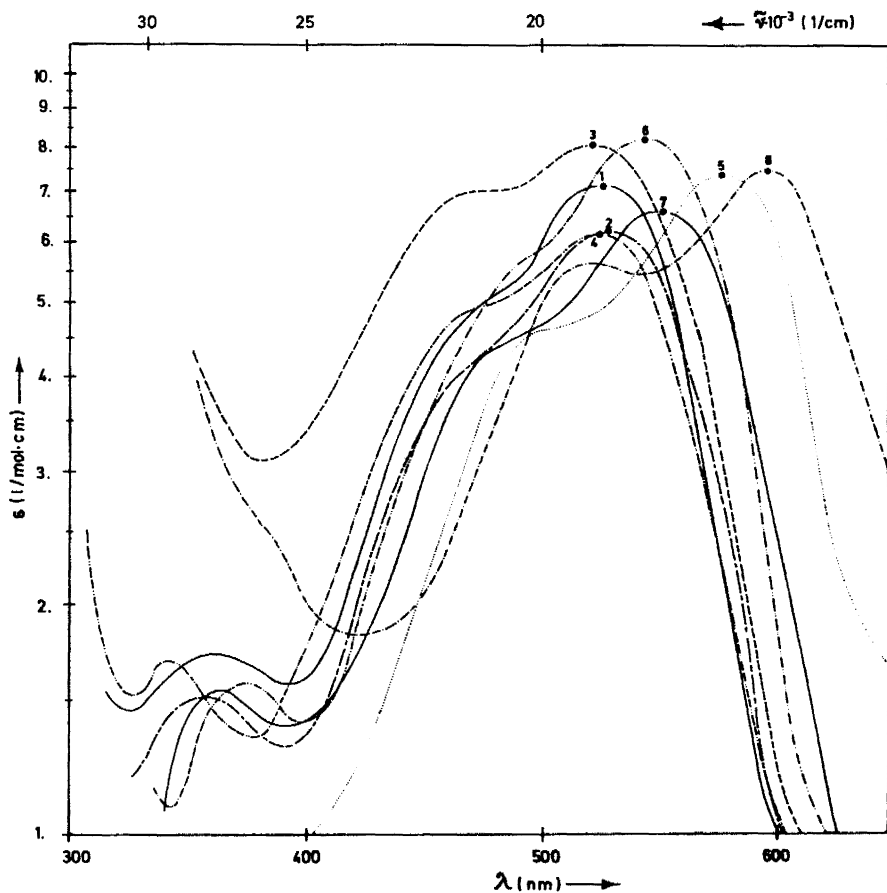


Abb. 1. Elektronenspektren der (+)-drehenden Diastereomeren
 (12) = —1—, (14) = —•—2•—, (16) = ---3---,
 (18) = ---4---, (20) = ...5..., (22) = ---6---,
 (24) = —7—, (26) = ---8---. Aufgenommen in Ace-
 ton (vgl. Tab. 23).

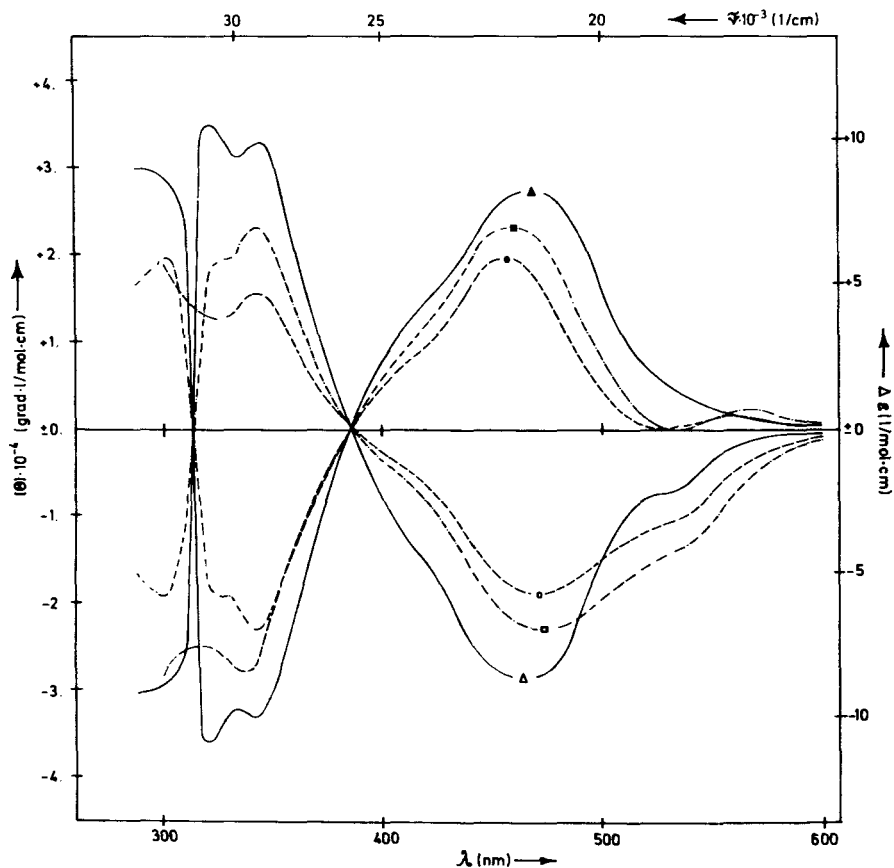
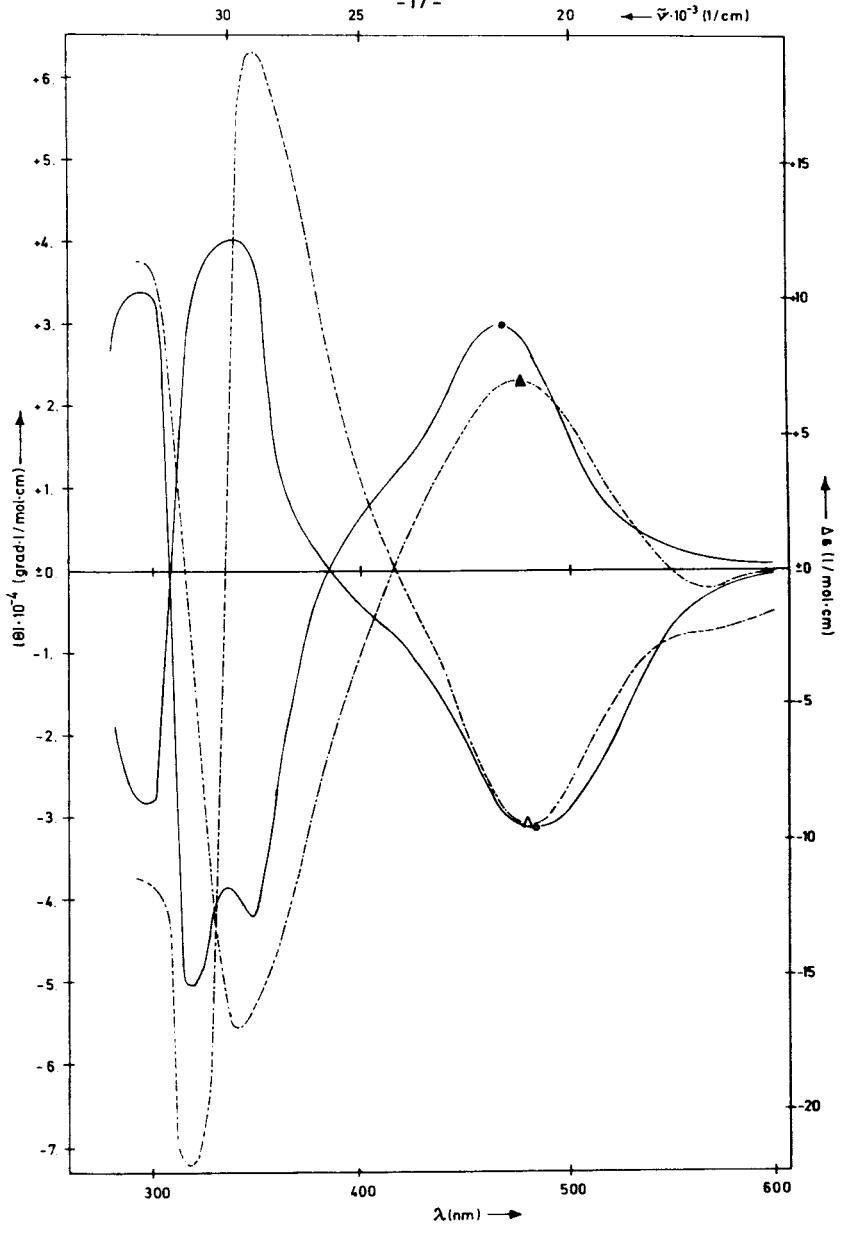


Abb. 2. CD-Spektren der Molybdän-Komplexe (12) = --o--, (13) = --●--, (14) =□---, (15) =●---, (18) = —△— und (19) = —▲—.

Abb. 3. CD-Spektren der Molybdän-Komplexe (16) = —○—, (17) = —●—, (20) = ---△--- und (21) = ---▲---.
(Seite 17 →)



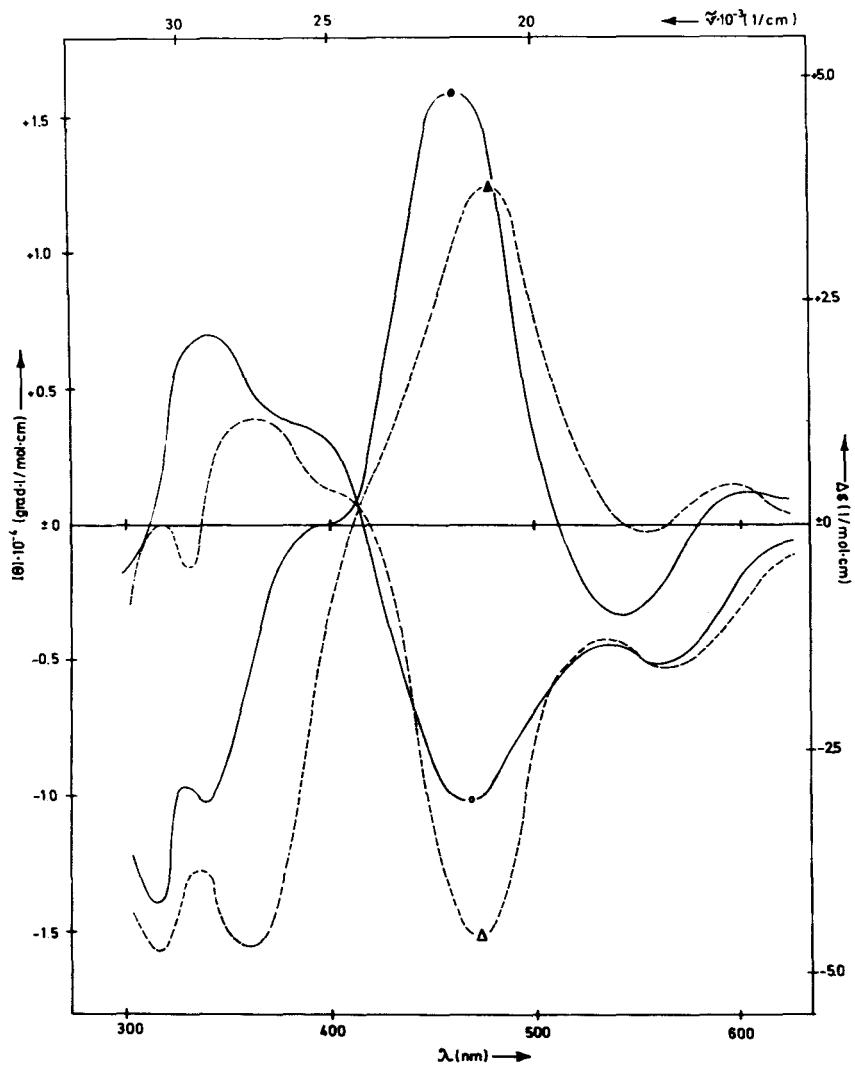


Abb. 4. CD-Spektren der Wolfram-Komplexe (22) = —○—, (23) = —●—, (24) = --△-- und (25) = --▲--.

2.2 KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN

Im festen Zustand ändern sich die spezifischen Drehwerte der dargestellten optisch aktiven Metall-Komplexe nicht (vgl. Abschn. 2.1). Bei Raumtemperatur zeigen sie auch in Lösung keine merkliche Abnahme der Drehwerte. Eine Kinetik des Drehwertabfalls bei höheren Temperaturen sollte Aufschluß geben über die Konfigurationsstabilität sowie den Mechanismus der Konfigurationsänderung an den Zentralmetallen ^{72,73}).

2.2.1 EPIMERISIERUNG DER DIASTEREOMEREN (12) BIS (27)

Die Abnahme der Drehwerte der Diastereomeren (12) bis (27) wurde in Abhängigkeit von der Temperatur bei 365 nm in Dimethylformamid polarimetrisch verfolgt. Von den Verbindungen (12), (13), (22) und (23) wurde die Epimerisierung auch in Acetonitril als Lösungsmittel untersucht. In Abb. 5 ist der Drehwertabfall der Komplexe (12) und (13) bei 75.0 °C in Dimethylformamid dargestellt, der zu positiven Grenzdrehwerten (α_{∞}) führt.

Trägt man den Ausdruck $\log |(\alpha_t) - (\alpha_{\infty})|$ gegen die Zeit t auf, so erhält man Geraden, aus denen man die Geschwindigkeitskonstanten k für die Annäherung an das Epimerisierungsgleichgewicht ermitteln kann. Dabei ergeben sich stets dieselben Geschwindigkeitskonstanten, gleichgültig ob man von den (+)- oder (-)-drehenden Diastereomeren ausgeht. In den Tab. 3-6 sind die über mehrere Messungen gemittelten Summengeschwindigkeitskonstanten k , die spezifischen Gleichgewichtsdrehwerte (α_{∞}), die im folgenden abgeleiteten Gleichgewichtskonstanten K , die Werte von $k_{(+)}$ und $k_{(-)}$ sowie die Eyring-Parameter ΔH^{\ddagger} , ΔG^{\ddagger} und ΔS^{\ddagger} zusammengestellt.

Bei der Variation der Konzentrationen aller vermessenen Proben um eine Zehnerpotenz erweisen sich die Geschwindigkeits-

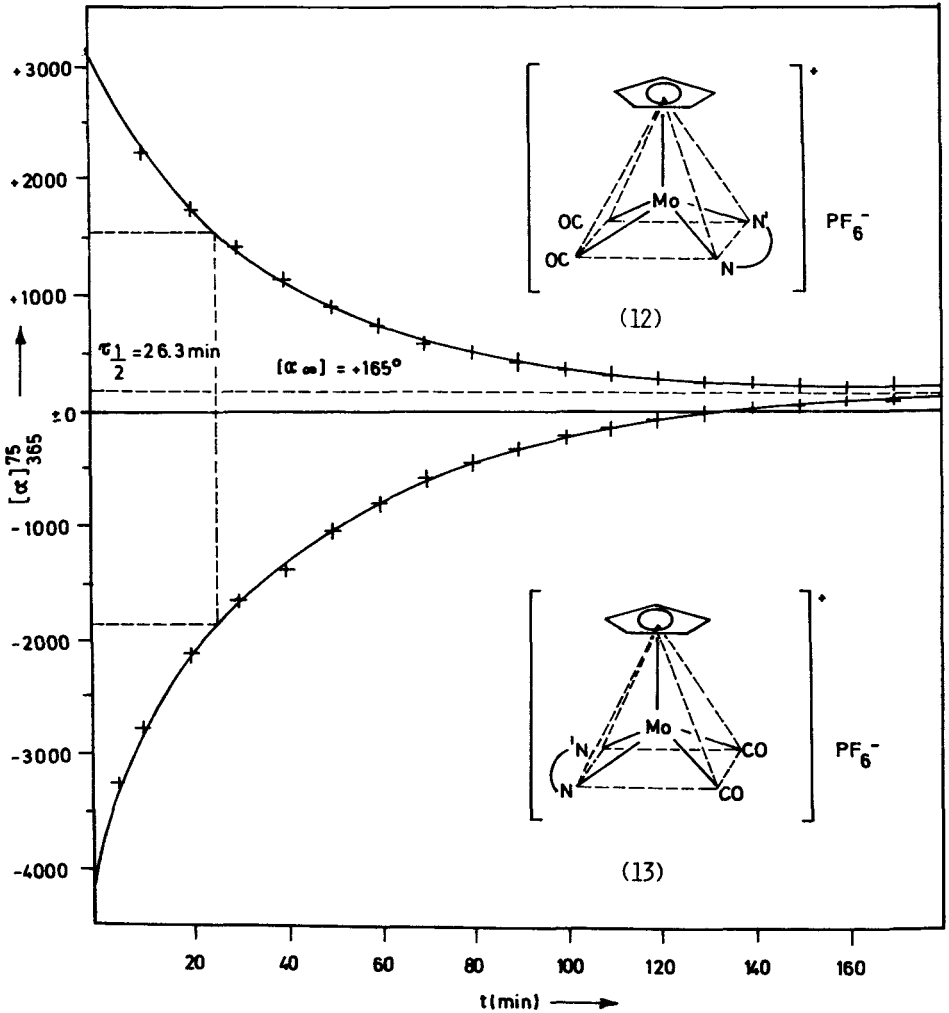


Abb. 5. Epimerisierung der Molybdän-Komplexe (12) und (13) bei 75.0 °C in Dimethylformamid.

Tab. 3. Spezifische Gleichgewichtsdrehwerte (α_∞) (grad), Gleichgewichtskonstanten K, Geschwindigkeitskonstanten k_+ und k_- (1/s) und Aktivierungsparameter nach Eyring für die Epimerisierung der Molybdän-Komplexe (12) und (13) sowie der Wolfram-Komplexe (22) und (23) in Dimethylformamid und Acetonitril

t (°C)	Dimethylformamid				Acetonitril							
	(12, 13)	(12)	(13)	(22, 23)	(22)	(23)	(12, 13)	(12)	(13)	(22, 23)	(22)	(23)
	(α_∞) K	$10^5 k_+$ (+)	$10^5 k_-$ (-)	(α_∞) K $10^4 k_+$ (+)	$10^4 k_+$ (+)	$10^4 k_-$ (-)	(α_∞) K $10^5 k_+$ (+)	$10^5 k_+$ (+)	$10^5 k_-$ (-)	(α_∞) K	$10^4 k_+$ (+)	$10^4 k_-$ (-)
50.0	—	—	—	345 0.690	0.83	1.21	—	—	—	290 0.744	1.61	2.16
55.0	150 0.667	2.01	3.02	350 0.685	1.62	2.35	350 0.597	2.61	4.37	330 0.699	3.20	4.61
60.0	150 0.667	3.18	4.77	355 0.679	2.99	4.40	365 0.592	4.56	7.64	360 0.667	5.12	7.68
65.0	165 0.661	5.93	8.97	360 0.674	4.31	6.39	380 0.586	7.25	12.4	350 0.678	7.60	11.2
70.0	165 0.661	9.83	14.9	380 0.653	8.02	12.3	395 0.581	12.6	21.7	360 0.667	10.5	15.8
75.0	165 0.661	17.4	26.5	420 0.613	12.4	20.2	400 0.579	18.9	32.5	370 0.656	17.9	27.3
80.0	165 0.661	28.5	43.2	—	—	—	405 0.577	34.4	59.6	—	—	—
85.0	165 0.661	52.1	78.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90.0	170 0.695	81.0	123	—	—	—	—	—	—	—	—	—
95.0	190 0.651	123	189	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(12)	(13)	(22)	(23)	(12)	(13)	(22)	(23)	(12)	(13)	(22)	(23)
ΔS^\ddagger a, b)	-3.90±0.3	-3.00±0.3	-4.54±0.4	-2.70±0.3	-10.28±0.4	-8.92±0.3	-16.5±0.5	-19.0±0.4				
ΔG^\ddagger a, c)	26.5±0.6	26.2±0.6	25.1±0.5	24.8±0.4	26.4±0.4	26.0±0.4	24.8±0.4	26.1±0.4				
ΔH^\ddagger a, c)	25.1±0.6	25.1±0.6	23.5±0.3	23.8±0.3	22.8±0.3	22.9±0.3	19.1±0.3	19.5±0.3				

^{a)} Errechnet für $t = 75.0$ °C.

^{b)} In cal/grad·Mol.

^{c)} In kcal/Mol.

Tab. 4. Spezifische Gleichgewichtsdrehwerte (α_{∞}) (grad), Gleichgewichtskonstanten K , Geschwindigkeitskonstanten k , $k^{(+)}$ und $k^{(-)}$ (1/s) und Aktivierungsparameter nach Eyring für die Epimerisierung der N-ölyddän-Komplexe (16) und (17) sowie der Wolfram-Komplexe (24) und (25) in Dimethylformamid

t (°C)	(16,17)	(16)	(17)	(24,25)	(24)	(25)				
	(α_{∞})	K	$k \cdot 10^5$	$k^{(+)} \cdot 10^5$	$k^{(-)} \cdot 10^5$	(α_{∞})	K	$k \cdot 10^5$	$k^{(+)} \cdot 10^5$	$k^{(-)} \cdot 10^5$
75.0	50	0.678	0.69	0.28	0.41	-110	0.962	1.04	0.51	0.53
80.0	50	0.678	1.35	0.55	0.80	-100	0.954	1.82	0.89	0.93
85.0	50	0.678	2.44	0.99	1.45	-85	0.942	3.23	1.57	1.66
90.0	0	0.690	4.99	2.04	2.95	-85	0.942	5.19	2.52	2.67
95.0	0	0.690	7.79	3.19	4.60	-80	0.938	10.0	4.84	5.16
				(16)	(17)				(24)	(25)
ΔS^{\ddagger} a,b)				2.7±0.2	4.7±0.3				-3.9±0.3	-3.9±0.3
ΔG^{\ddagger} a,c)				29.3±0.6	28.7±0.6				28.9±0.6	28.9±0.6
ΔH^{\ddagger} a,c)				30.2±0.4	30.3±0.4				27.5±0.5	27.6±0.5

a) Errechnet für $t = 75.0$ °C.

b) In cal/grad·Mol.

c) In kcal/Mol.

Tab. 5. Spezifische Gleichgewichtsdrehwerte (α_∞) (grad), Gleichgewichtskonstanten K , Geschwindigkeitskonstanten k , $k_{(+)}$ und $k_{(-)}$ (1/s) und Aktivierungsparameter nach Eyring für die Epimerisierung der Mo-lybdän-Komplexe (14) und (15) sowie (18) und (19) in Dimethylformamid

t (°C)	(14, 15)	(14)	(15)	(18, 19)	(18)	(19)		
	(α_∞)	$K \cdot 10^4$	$k_{(+)} \cdot 10^4$	$k_{(-)} \cdot 10^4$	(α_∞)	K		
					$k \cdot 10^5$	$k_{(+)} \cdot 10^5$		
						$k_{(-)} \cdot 10^5$		
75.0	-250	1.165	3.29	1.77	1.52	0.52 ^a	0.20	0.53
80.0	-220	1.146	5.15	2.75	2.40	0.794	0.43	0.55
85.0	-200	1.134	8.59	4.57	4.02	0.788	1.82	1.02
90.0	-180	1.122	14.6	7.71	6.89	0.786	3.39	1.90
92.5	—	—	—	—	—	0.780	4.14	2.32
95.0	-150	1.106	23.3	12.2	11.1	0.774	5.95	3.35
97.0	—	—	—	—	—	0.774	7.56	4.26
					(14)	(15)	(18)	(19)
ΔS^\ddagger b,c)					0.9±0.2	-1.7±0.3	2.2±0.3	3.2±0.3
ΔG^\ddagger b,d)					26.4±0.6	26.6±0.6	29.5±0.7	29.1±0.7
ΔH^\ddagger b,d)					25.7±0.5	25.6±0.5	30.3±0.6	30.3±0.6

^a) Durch Ausgleichsrechnung extrapoliert.

^b) Errechnet für $t = 75.0$ °C.

^c) In cal/grad·Mol. ^d) In kcal/Mol.

Tab. 6. Spezifische Gleichgewichtsdrehwerte (α_w) (Grad), Gleichgewichtskonstanten K, Geschwindigkeitskonstanten k , $k(+)$ und $k(-)$ (1/s) und Aktivierungsparameter nach Eyring für die Polymerisierung der Nolyddän-Komplexe (20) und (21) sowie der Wolfram-Komplexe (26) und (27) in Dimethylformamid

t (°C)	(20,21)		(20)		(21)		(26,27)		(26)		(27)				
	(α_w)	K	$k \cdot 10^4$	$k(+)$ $\cdot 10^5$	$k(-)$ $\cdot 10^5$	(α_w)	K	$k \cdot 10^4$	$k(+)$ $\cdot 10^5$	$k(-)$ $\cdot 10^5$	(α_w)	K	$k \cdot 10^4$	$k(+)$ $\cdot 10^5$	$k(-)$ $\cdot 10^5$
75.0	-185	1.193	0.37	2.03	1.71	-120	1.108	0.65	3.10	3.40					
80.0	-190	1.193	0.61	3.32	2.79	-145	1.120	1.06	5.60	5.00					
85.0	-195	1.194	1.06	5.77	4.83	-155	1.139	1.90	9.10	8.90					
90.0	-200	1.194	1.76	9.58	8.02	-200	1.182	3.07	16.7	14.0					
95.0	-210	1.195	2.99	16.3	13.6	-205	1.183	5.46	29.6	25.0					
				(20)	(21)				(26)	(27)					
ΔS^\ddagger a, b)				-6.65±0.4	-3.40±0.2				-1.4±0.1	-1.3±0.1					
ΔG^\ddagger a, c)				27.9±0.6	28.0±0.6				27.6±0.6	27.6±0.6					
ΔH^\ddagger a, c)				26.8±0.4	26.5±0.4				27.6±0.4	27.4±0.4					

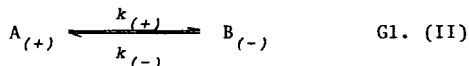
a) Errechnet für t = 75.0 °C.

b) In cal/grad·mol.

c) In kcal/mol.

konstanten als konzentrationsunabhängig. Die Epimerisierung folgt also in jedem Fall einem Zeitgesetz 1. Ordnung.

Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k für die Annäherung an das Gleichgewicht setzen sich aus der Summe von $k_{(+)}$ und $k_{(-)}$ für die Umwandlung zusammengehöriger Diastereomere ineinander zusammen. Für die Berechnung von $k_{(+)}$ und $k_{(-)}$ ist die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten K erforderlich. Dabei gilt für die Reaktion



die Beziehung

$$K = \frac{k_{(+)}}{k_{(-)}} = \frac{B_{(-)\infty}}{A_{(+)\infty}} = \frac{A_{(+)\circ} - A_{(+)\infty}}{A_{(+)\infty}} \quad \text{Gl. (III).}$$

Unter Verwendung des Ausdrucks ⁷⁴⁾

$$\alpha_{\infty} = A_{(+)\infty} \cdot (\alpha_{(+)}) + (A_{(+)\circ} - A_{(+)\infty}) \cdot (\alpha_{(-)}) \quad \text{Gl. (IV)}$$

erhält man mit Gl. (III) die Funktion

$$K = \frac{(\alpha_{(+)}) - (\alpha_{\infty})}{(\alpha_{\infty}) - (\alpha_{(-)})} \quad \text{Gl. (V),}$$

wobei $A_{(+)\circ}$ und $A_{(+)\infty}$ die Konzentrationen des eingesetzten Diastereomeren zur Zeit $t=0$ bzw. $t \rightarrow \infty$, (α_{∞}) den spezifischen Gleichgewichtsdrehwert, α_{∞} den gemessenen Grenzdrehwert sowie $(\alpha_{(+)})$ und $(\alpha_{(-)})$ die spezifischen Drehwerte der optisch reinen Diastereomeren darstellen.

$$\text{Mit} \quad k = k_{(+)} + k_{(-)} \quad \text{Gl. (VIa)}$$

$$\text{gelangt man zu} \quad k_{(-)} = k / K + 1 \quad \text{Gl. (VIb)}$$

$$\text{sowie} \quad k_{(+)} = k - k_{(-)} \quad \text{Gl. (VIc).}$$

Die Arrhenius-Aktivierungsenergien $E_{A_{(+)}}$ bzw. $E_{A_{(-)}}$ die innerhalb der Fehlergrenzen für zusammengehörige Diastereo-

mere zufällig übereinstimmen, sind für Acetonitril bei den unsubstituierten Komplexen (12) und (13) bzw. (22) und (23) niedriger als für Dimethylformamid. In Tab. 26 sind alle E_A -Werte zusammengestellt.

Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten zeigt, daß die Wolfram-Komplexe schneller epimerisieren als die Molybdän-Verbindungen. Bei 55.0 °C z.B. liegt der Faktor in der Größenordnung einer Zehnerpotenz. Die in Dimethylformamid ermittelten Geschwindigkeitskonstanten weichen von den in Acetonitril erhaltenen Werten nur geringfügig ab.

Die Epimerisierung von (12) bis (27) wurde auch in Gegenwart von Triphenylphosphin sowie von α -Methyl-*N*-(pyridyl(2)-methyl)-benzylamin, jeweils in den Molverhältnissen Komplex:Ligand= 1:1 und 1:10 untersucht. Dabei veränderten sich die kinetischen Parameter nicht gegenüber den an den reinen Diastereomeren durchgeführten Messungen. Daß die Konfigurationsumwandlung am Metall nicht von irreversibler Zersetzung begleitet ist, die ebenfalls zum Abfall der Drehwerte beitragen würde, ließ sich durch C,H,N-Analyse epimerisierter Proben von allen untersuchten Komplexen beweisen, worüber Tab. 25 Aufschluß gibt.

2.2.2 FEHLERBELASTUNG DER ARRHENIUS- UND EYRING-PARAMETER

Die mittleren quadratischen Fehler ΔE_A der Aktivierungsenergie E_A und die Aktivierungsenergie E_A selbst wurden unter Verwendung der Funktion

$$y = - \frac{E_A}{2.303 \cdot R} \cdot x \quad \text{Gl. (VII)}$$

mit $y = \log k$ sowie $x = 1/T$ (R : allgemeine Gaskonstante; T : absolute Temperatur)

mithilfe eines Ausgleichsrechnungsprogrammes ermittelt ⁷⁵).

Wie man aus der für die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger gültigen Beziehung ⁷⁶)

$$\Delta H^\ddagger = E_A - R \cdot T \quad \text{Gl. (VIII)}$$

erkennt, stimmt die Fehlerbelastung $\Delta(\Delta H^\ddagger)$ dieser Größe mit dem Fehler ΔE_A überein, da wegen $\Delta T < 0.05$ °C (vgl. Experimenteller Teil) der durch das Glied $-R \cdot T$ verursachte Fehler in ΔH^\ddagger vernachlässigt werden darf.

Für die übrigen Eyring-Parameter — die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger und die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger — wurden zur Ermittlung der maximalen Fehler $\Delta(\Delta G^\ddagger)$ bzw. $\Delta(\Delta S^\ddagger)$ die Bestimmungsgleichungen ⁷⁶⁾

$$G^\ddagger(T, k) = 47.22 T - RT \cdot \ln(k/T) \quad \text{Gl. (IXa)}$$

sowie $S^\ddagger(T, k) = E_A/T + R \cdot \ln(k/T) - 49.20$ Gl. (IXb)

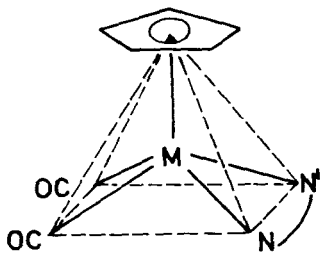
nach den Variablen total differenziert. Die Fehlerbelastungen der Eyring-Parameter sind in den Tab. 3-6 angeben.

2.2.3 REAKTIONSMCHANISMUS

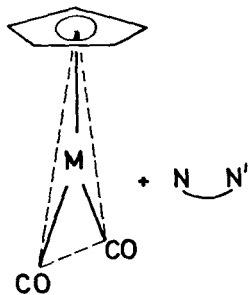
Für die Konfigurationsänderung der untersuchten Komplexe müssen grundsätzlich zwei Reaktionsmechanismen diskutiert werden:

1) *Ein intermolekularer Mechanismus:* Während der Epimerisierung dissoziieren Metall-Ligand-Bindungen. Dabei ist nur die Spaltung der Metall-Azomethin-Bindungen in Betracht zu ziehen, da keine Beispiele für die reversible Lösung der π -C₅H₅-M-Bindung bekannt sind und bei der Dissoziation der M-CO-Bindung, bedingt durch die Flüchtigkeit von Kohlenmonoxid Neben- bzw. Zersetzungsprodukte auftreten sollten.

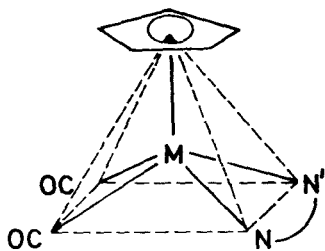
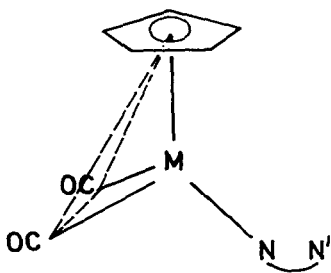
a) Die *vollständige Dissoziation* des zweizähligen Azomethin-Liganden am Metall nach Gleichung (Xa) konnte durch ein einfaches Experiment ausgeschlossen werden: Der die Schiffische Base des Pyridin-carbaldehyds(2) mit *S*-(-)- α -Methylbenzylamin enthaltende Komplex (13) wurde für die Dauer von 10 Halbwertszeiten mit einem Überschuß (ca. 1:10) von *N*-(pyridyl(2)-



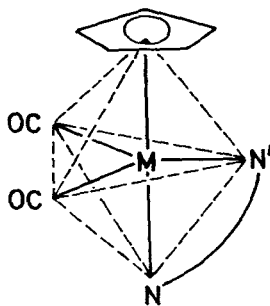
(a) \rightleftharpoons



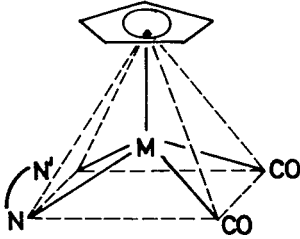
(b) \rightleftharpoons



\rightleftharpoons

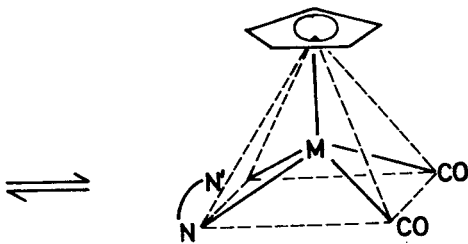


(a)



GLEICHUNG (X) Intermolekularer Mechanismus

(b)



GLEICHUNG (XI) Intramolekularer Mechanismus

methylen)-methylamin in Dimethylformamid-Lösung auf einer Temperatur von 80 °C gehalten. Nach Entfernung des zugesetzten Liganden zeigte das ¹H-NMR-Spektrum des Produkts vollständige Übereinstimmung mit dem der eingesetzten Verbindung (13). Würde bei der Epimerisierung der Chelat-Ligand dissoziieren, so müßten im Produkt die beiden verschiedenen Azomethin-Liganden zu finden sein.

b) Der Azomethin-Ligand dissoziiert nach Gleichung (Xb) mit *einem* der beiden Haftatome vom Zentralmetall ab und rotiert um die verbleibende Metall-Stickstoff-Bindung. Dabei müßte jedoch die Koordination eines polaren Lösungsmittelmoleküls oder eines zugesetzten Liganden mit der Wiederverknüpfung der gespaltenen Azomethin-Bindung konkurrieren. Insbesondere die Reaktion mit starken π -Akzeptoren, wie Triphenylphosphin, sollte zur Bildung von Nebenprodukten führen. Da $P(C_6H_5)_3$ -haltige Komplexe nicht nachgewiesen werden konnten, muß die Ligandendissoziation während der Isomerisierung für unwahrscheinlich gehalten werden. Gegen das Vorliegen eines Dissoziations-Mechanismus sprechen auch die *negativen* Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger . Im allgemeinen sind nämlich unter Bindungsbruch verlaufende metallorganische Reaktionen mit stark *positiven* ΔS^\ddagger -Werten verbunden ^{77,78}).

2) *Ein intramolekularer Mechanismus*: Die Epimerisierung der tetragonal-pyramidalen Komplexe verläuft ohne Spaltung von Bindungen. Gegenwärtig werden für reguläre pentatopale Gerüstumlagerungen die Berry-Pseudorotation ⁷⁹) und der Turnstile-Mechanismus ^{19,20,80,81}) diskutiert. Die Modellvorstellung für die Pseudorotation besagt, daß zwei apikale und zwei äquatoriale Liganden durch paarweise, synchrone Schwingungsbewegungen drehmomentsfrei umgeordnet werden, während der dritte äquatoriale Ligand an der Bewegung nicht teilnimmt und als Fixpunkt seinen Platz behält. Eine Turnstile-Umordnung wird vereinfacht dadurch beschrieben, daß ein apikaler und ein äquatorialer Ligand als Paar gegen das aus den verbleibenden Liganden gebildete Rotationsstripel rotiert. Der Gesamtvorgang ist formal separierbar in eine Rotationsbewegung um eine angenäherte lokale C_3 -Achse (Tripel) und eine gegenläufige Rotationsbewegung um eine angenäherte C_2 -Achse (Paar); die Summe der Bewegungen verläuft nur

in Sonderfällen drehmomentsfrei. Die geforderten Übergangszustände gleichen im Prinzip Konfigurationen, die schon vor zwanzig Jahren von R.J.Gillespie diskutiert worden sind⁸²⁾. Da die experimentell beobachtbaren Daten für beide Mechanismen gleich sind und darüberhinaus Rechenergebnisse neueren Datums zugunsten der tetragonal-pyramidalen Übergangszustände ausgelegt werden^{83,84)}, beschränkt sich die folgende Diskussion über die Epimerisierung der Metall-Komplexe (12-27) auf die Betrachtung der Geometrien einer Berry-Pseudorotation.

Gleichung (XI) zeigt die Umwandlung der quadratisch-pyramidalen Diastereomeren ineinander über eine trigonale Bipyramide als Übergangszustand. Dabei läßt sich aufgrund des vorliegenden Materials nicht entscheiden, welche N-Atome apikale bzw. äquatoriale Gerüstplätze einnehmen. Es ist unwahrscheinlich, daß der Chelatligand in der Äquatorialebene liegt; dies hätte nämlich eine Aufspreizung des Winkels N-M-N von ca. 85° auf 120° zur Folge, was aus Ringspannungsgründen ungünstig ist.

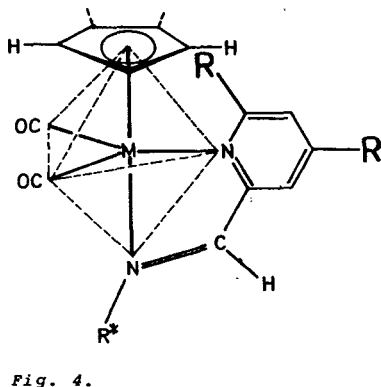
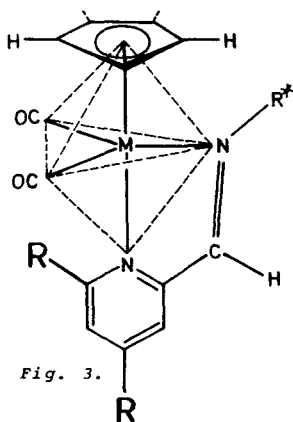
Der vorgeschlagene intramolekulare Mechanismus ist mit allen kinetischen Daten, den Aktivierungsparametern, der beobachteten Lösungsmittelunabhängigkeit und den durchgeführten Austausch- bzw. Konkurrenzversuchen vereinbar.

2.2.4 STERISCHE UND ELEKTRONISCHE EFFEKTE

Aus der Chemie der P(V)-Verbindungen weiß man, daß die ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Pseudorotationsvorgänge energetisch umso aufwendiger werden, je größer die Organyl-Reste sind, insbesondere wenn es sich um ortho-substituierte Phenylgruppen handelt⁸⁵⁾. Durch Weiterführung dieses Konzepts gelang es, die Energieschwellen der intramolekularen Austauschprozesse soweit zu erhöhen, daß deren trigonal-bipyramidale Konfigurationen unter Normalbedingungen stabil sind^{86,87)}. Die freien Aktivierungsenergien ΔG^\ddagger konnten durch diesen Kunst-

griff auf 23.5 kcal/Mol angehoben werden.

Betrachtet man nun die für den Fall einer Berry-Pseudorotation der Komplexe (12-27) zur Diskussion gestellten, idealisierten trigonal-bipyramidalen Übergangszustände, so erkennt man aus Fig. 3 und Fig. 4, daß bei Vergrößerung der Substituenten in der Ring- α -Position die sterische Hinderung zunehmen sollte. Wird die apikale Position vom Pyridin-Stickstoffatom besetzt (Fig. 3), so kommt es zu einer Wechselwirkung mit den beiden äquatorialen CO-Gruppen; liegt das Pyridin-Stickstoffatom in der Äquatorialebene (Fig. 4), so ergeben sich Wechselwirkungen mit dem zentrisch gebundenen Cyclopentadienyl-Rest. Für beide Fälle ist deshalb eine Verlangsamung der Epimerisierung zu erwarten.



Dagegen sollte bei Gruppen in para-Stellung eine sterisch verursachte Beeinflussung auf das Epimerisierungsverhalten am Zentralmetall ausgeschlossen sein.

Um eine Basis für den quantitativen Vergleich der Konfigurationsstabilitäten der untersuchten Komplexe zu erhalten, wurden die für die unsubstituierten Stammverbindungen (12,13) (M= Mo) bzw. (22,23) (M= W) gefundenen Geschwindigkeitskonstanten k (Tab. 3-6) für definierte Temperaturpunkte auf den Bezugswert 1000 standardisiert. Die normierten relativen Ge-

schwindigkeitskonstanten k_{rel} errechnen sich dann nach

$$k_{rel} = \frac{k_{Py-R}}{k_{Py-H}} \cdot 1000 \quad \text{Gl. (XII),}$$

wobei k_{Py-H} und k_{Py-R} die Konstanten für die Referenzverbindungen bzw. die substituierten Metall-Komplexe bedeuten.

Wie Tab. 7a zu entnehmen ist, verursacht die Einführung einer Methylgruppe in 4-Stellung des Pyridin-Ringes eine Verringerung der k_{rel} -Werte auf 750. Dies bedeutet anschau-

Tab. 7a. Normierte relative Geschwindigkeitskonstanten k_{rel} für die Epimerisierung der quadratisch-pyramidalen Molybdän-Komplexe

R= T (°C)	4-Methyl 6-Methyl 4.6-Dimethyl 5.6-(benzo)					
	Ber. Gef.					
75.0	1000	750	16	12	12 ^{a)}	84
95.0	1000	750	25	19	19	96

^{a)} zugrundeliegender k -Wert extrapoliert (Tab. 5).

lich, daß von 1000 Referenzmolekülen nach para-Substitution nur mehr 750 in der Zeiteinheit epimerisieren. Der Mechanismus der Konfigurationsänderung am Zentralmetall spricht also auf elektronische Effekte empfindlich an.

Eine Methylgruppe in der Ring- α -Position bewirkt eine noch viel drastischere Konfigurationsstabilisierung: Von 1000 Standard-Molekülen epimerisieren im betrachteten Temperaturbereich zwischen 75.0 und 95.0 °C lediglich 16 bis 25 bei den Molybdän-Komplexen und 3 bis 4 bei den Wolfram-Verbindungen, wenn in ortho-Stellung eine Methylgruppe eingeführt worden ist (Tab. 7a und 7b). Gleichzeitig nehmen die Aktivie-

Tab. 7b. Normierte relative Geschwindigkeitskonstanten k_{rel} für die Epimerisierung der quadratisch-pyramidalen Wolfram-Komplexe

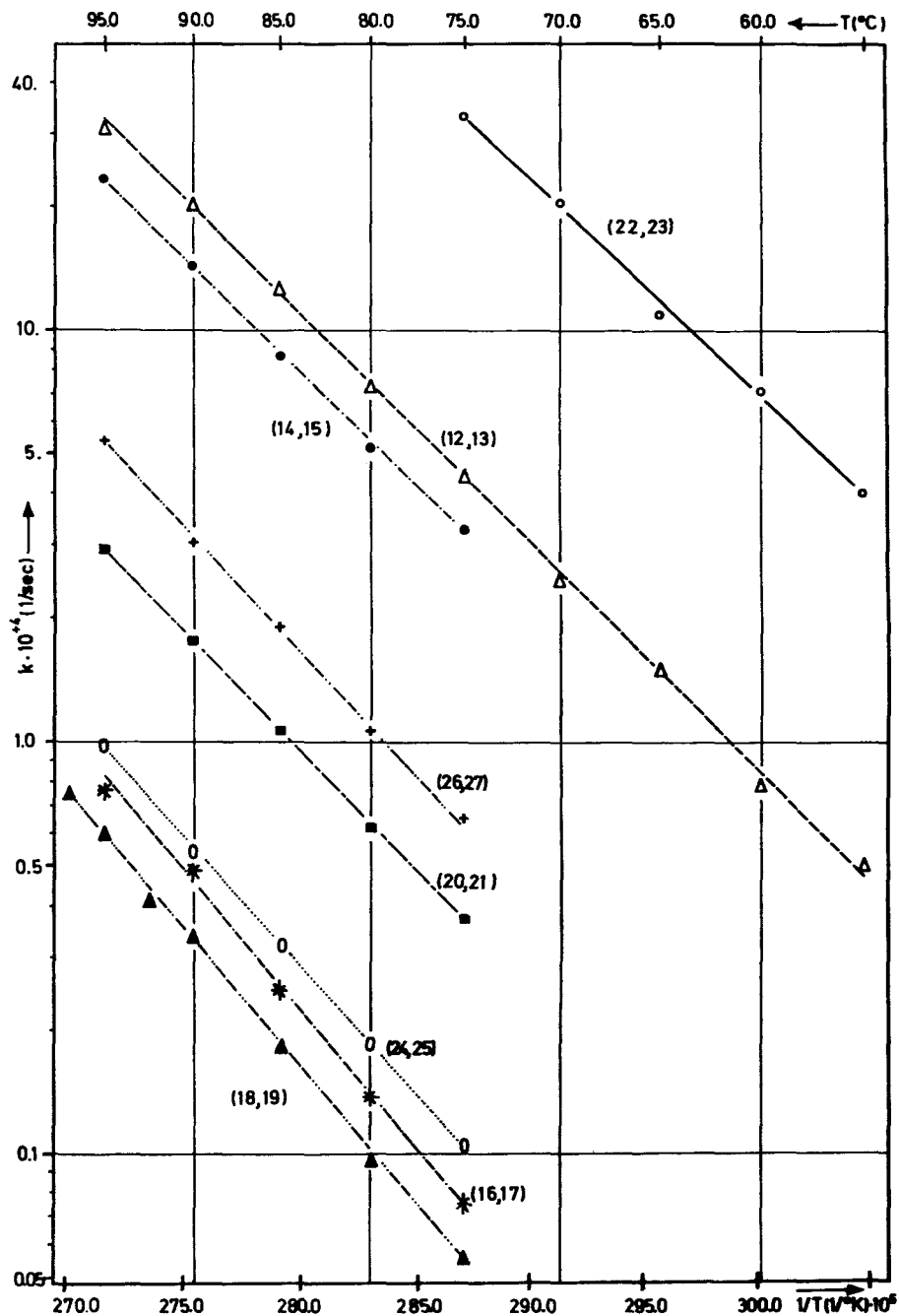
R=			
T (°C)	H	6-Methyl	5.6-(benzo)
75.0	1000	3.2	20
95.0	1000 ^{a)}	4.3	24

^{a)} Zugrundeliegender k -Wert extrapoliert (Tab.3)

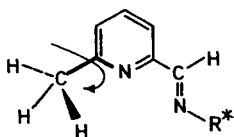
rungsenergien im Vergleich zu den nicht substituierten Verbindungen zu (Tab. 26a und 26b). Die Veränderungen der k_{rel} - und E_A -Werte machen deutlich, daß sich metallnahe Gruppen erheblich sterisch hindernd auswirken.

Unter der Annahme, daß sich ortho- und para-ständige Methylgruppen gegenseitig nicht beeinflussen, können die auf die Geschwindigkeitskonstanten k ausgeübten Effekte voneinander isoliert betrachtet werden. Dann ist für einen im Pyridin-Ring 4.6-disubstituierten Komplex ein aus beiden Größen additiv zusammengesetzter Stabilisierungseffekt zu erwarten. Die gefundenen k_{rel} -Werte zeigen tatsächlich sehr gute Übereinstimmung mit den vorausberechneten Daten (Tab. 7a). Auch der bereits durch eine ortho-Methylgruppe allein hervorgerufene Anstieg der Aktivierungsenergie E_A findet sich bei dem disubstituierten Molybdän-Komplex wieder (Tab. 26a).

Weniger klar interpretierbar sind die relativen Geschwindigkeitskonstanten der 5.6-(benzo)-Derivate. Die Komplexe (20) und (21) bzw. (26) und (27) wurden ursprünglich in der Erwartung besonders großer Stabilität dargestellt. Vergleicht man nämlich die beiden Liganden (5g) und (5i) miteinander (Fig. 5 und 6), so wird deutlich, daß sich die Methylgruppe in (5g)

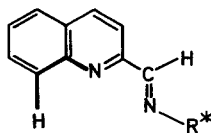


infolge freier Drehbarkeit um die C(6)-C(7)-Achse während des Epimerisierungsprozesses in energetisch günstige Positionen einstellen kann, ganz im Gegensatz zur Schiffischen



(5g)

Figur 5



(5i)

Figur 6

Base (5i), in der die 8-CH-Einheit starr in das kondensierte Ringsystem eingebaut ist. Die von (5i) verursachte sterische Hinderung auf den Ablauf der Epimerisierung sollte danach größer sein als der Beitrag von (5g).

Experimentell beobachtet man bei den untersuchten 5.6-(benzo)-substituierten Komplexen (20,21) und (26,27) wohl eine bemerkenswerte Verlangsamung der Konfigurationsänderung (Tab. 7a und 7b), doch sind die Geschwindigkeitskonstanten k größer als aufgrund der sterischen Wechselwirkung zu erwarten. Hierfür dürfte der elektronische Effekt des ankondensierten Benzolrings verantwortlich sein. Einen Hinweis dafür findet man in den Elektronenspektren (Abb. 1): Verglichen mit den unsubstituierten und den Methyl-substituierten Komplexen sind die Frequenzen der farbbestimmenden Elektronenübergänge bei den 5.6-(benzo)-Derivaten um $\Delta\nu_1 = 2000/\text{cm}$ bathochrom verschoben. Äußerlich kommt dies einem Wechsel der Lösungsfarben von Rot nach Blauviolett gleich.

Zur besseren Veranschaulichung der kinetischen Ergebnisse sind in Abb. 6 (Seite 35, vorstehend) die Bruttogeschwindigkeitskonstanten k logarithmisch gegen die Reziprokwerte der absoluten Temperatur aufgetragen.

2.3 (+)- UND (-)-CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL-S-(α -METHYL- N-(PYRROLYLATO(2)-METHYLEN)-BENZYLAMIN)-MOLYBDÄN

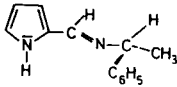
Als unsymmetrische zweizählige Liganden dienten bisher ausschließlich Schiffsche Basen der Pyridin-Reihe. Es erschien nun naheliegend, auch die analogen optisch aktiven Verbindungen mit den komplexgebundenen 2-Azomethinen der Fünfring-Heterocyclen Furan, Thiophen und Pyrrol darzustellen, um dann mithilfe kinetischer Messungen Aufschluß über deren Konfigurationsstabilität zu gewinnen.

Die Schiffschen Basen von Furan- und Thiophencarbaldehyd(2) zeigten jedoch gegenüber $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ (6) weder bei thermischer noch bei photochemischer Reaktionsführung ein Anzeichen von Reaktivität. Bei Bestrahlung tritt großteils Dimerisierung der Komplexkomponente zu $\{C_5H_5Mo(CO)_3\}_2$ ein.

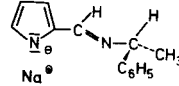
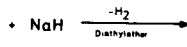
2.3.1 DARSTELLUNG UND DIASTEREOMERENTRENNUNG

Auch zwischen der Schiffschen Base (28) aus Pyrrol-carbaldehyd(2) mit S-(-)- α -Methylbenzylamin und Cyclopentadienylmolybdän-tricarbonyl-chlorid (6) findet zunächst keine Komplexbildung statt. Hierfür dürfte die sehr geringe Basizität des Pyrrolstickstoffs⁸⁸⁾ verantwortlich sein, welche die in den analogen Azomethinen der Pyridin-Reihe vorhandene Donorfunktion des Ringstickstoffatoms gegenüber Metallcarbonyl-Komplexen verhindert.

Entfernt man jedoch den Zerewitinoff-aktiven Wasserstoff vom Pyrrolstickstoff der Schiffschen Base (28) mithilfe von Natriumhydrid in Äther nach Gleichung (XIII), so erhält man das basische Anion (29), welches mit $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ (6) schon bei Raumtemperatur unter stürmischer CO-Entwicklung nach Gleichung (XIV) reagiert. Neben den diastereomeren Komplexen (30a) und (30b) mit einem Asymmetriezentrum am Zentralmetall entstehen bei der Reaktion neben unlöslichen Zersetzungsprodukten auch beträchtliche Mengen von $\{C_5H_5Mo(CO)_3\}_2$ ⁸⁹⁾.

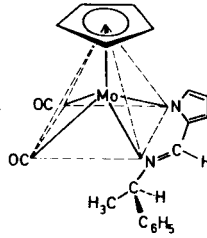
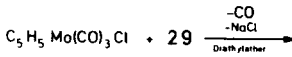


(28)

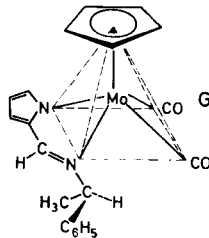


(29)

Gl.(XIII)



(30a)



(30b)

Gl.(XIV)

Die diamagnetischen Neutralkomplexe (30a) und (30b) sind in Benzol und Aceton sehr gut löslich. Sie müssen in Lösung unter Ausschluß von Luftsauerstoff gehandhabt werden. Das Löslichkeitsverhältnis zwischen (30a) und (30b) wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu ca. 1:5 bestimmt.

Die Auftrennung des Diastereomergemisches (30a,b) in seine beiden Komponenten erfolgte durch zweimalige Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol als Laufmittel. Das bei 579 nm (-)-drehende Diastereomere (30b) wandert dabei der (+)-drehenden Verbindung (30a) voraus, die zuletzt durch Umkristallisation aus Aceton/Äther (3:1) vom Rest des leichter löslichen Diastereomeren (30b) befreit wird. Tab. 8 enthält die spezifischen Drehwerte der optisch reinen Komplexe (30a) und (30b). Die in Aceton aufgenommenen UV- und CD-Spektren

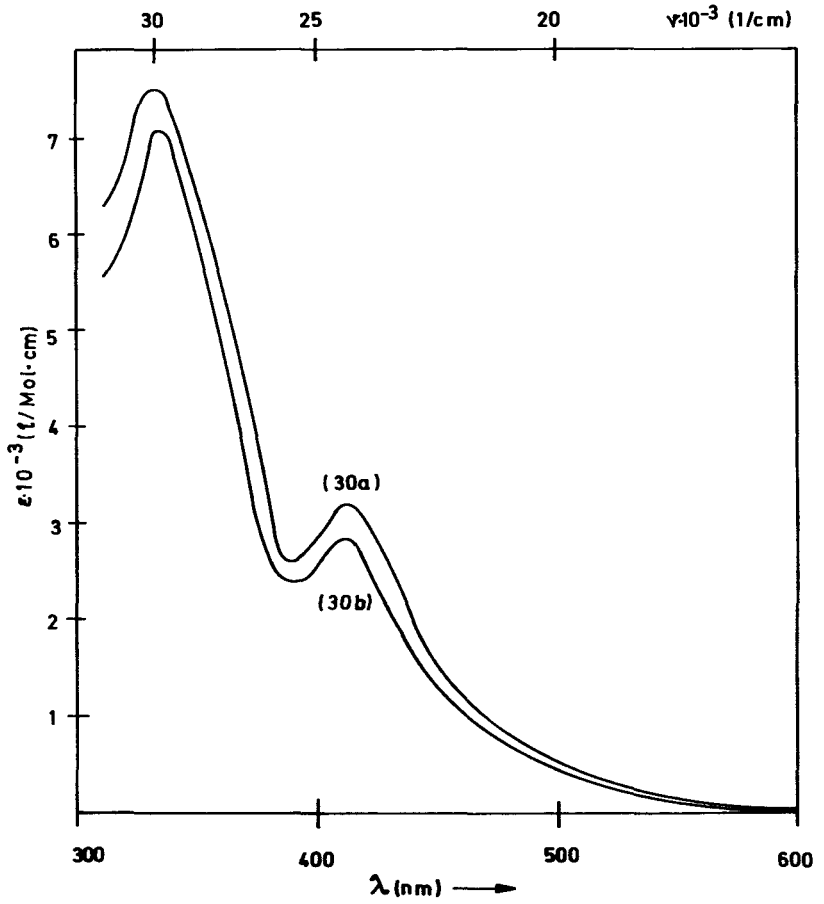


Abb. 7. Elektronenspektren der Molybdän-Verbindungen (30a) und (30b)

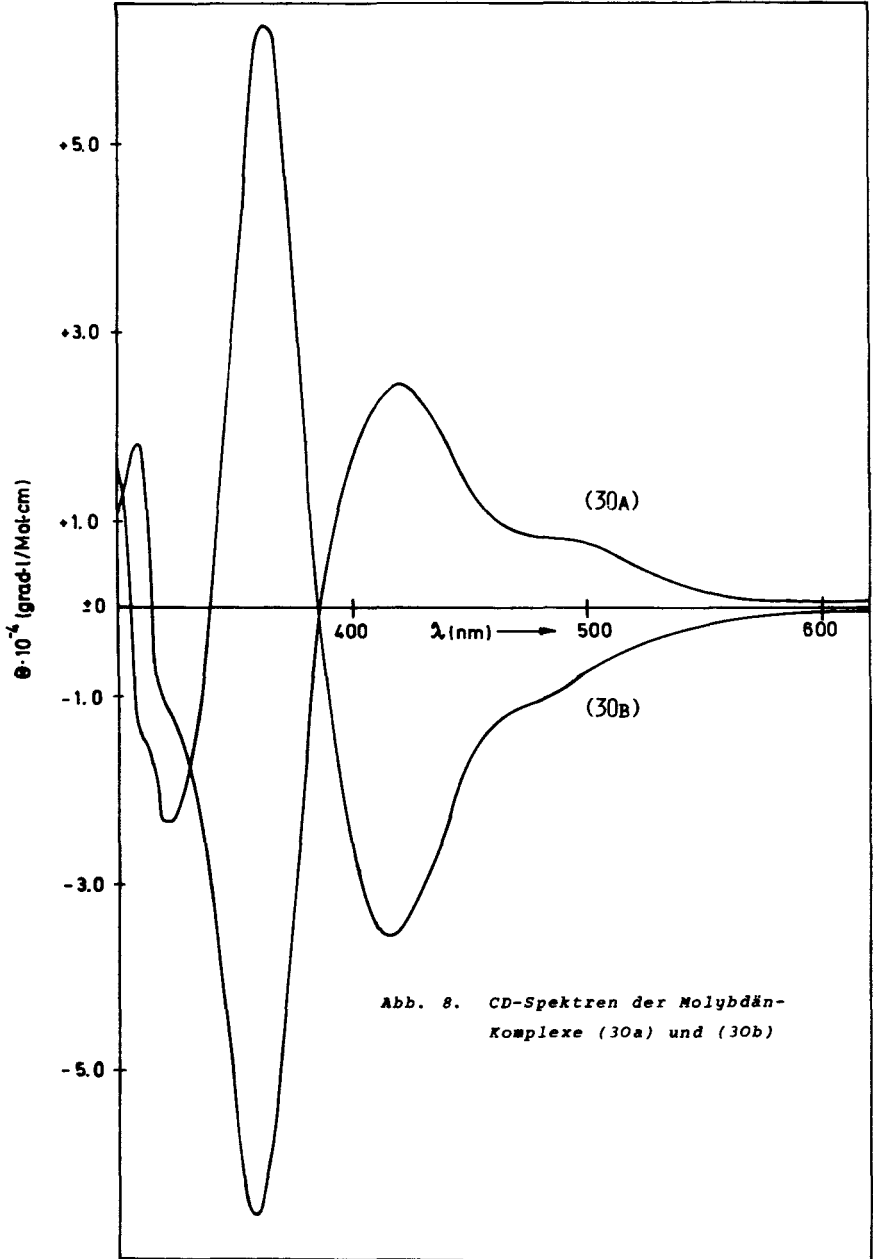


Abb. 8. CD-Spektren der Molybdän-Komplexe (30a) und (30b)

sind in den Abb. 7 und 8 wiedergegeben. Im Vergleich zu den Spektren der analogen Komplexe der Pyridin-Reihe findet eine starke Blauverschiebung der Hauptmaxima statt.

Tab. 8. Spezifische Drehwerte $(\alpha)_{\lambda}^{25}$ (grad) der Komplexe (30a) und (30b) (Aceton; $c = 5 \text{ mg/ml}$)

λ (nm)	(30a)	(30b)
589 ^{a)}	+ 530	- 920
579 ^{a)}	+ 630	-1050
546 ^{a)}	+ 940	-1490
436 ^{b)}	-1320	+ 960
404 ^{b)}	-8900	+7850

^{a)} Schichtdicke $d = 1 \text{ cm}$. ^{b)} Schichtdicke $d = 0.1 \text{ cm}$.

2.3.2 ¹H-NMR-SPEKTREN

Zur Identifizierung der Diastereomeren ist auch im Falle der Komplexe (30a) und (30b) die Kernresonanzspektroskopie besonders gut geeignet. In den bei 100 MHz aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren unterscheiden sich die beiden Verbindungen mit $\Delta\tau = 0.32 \text{ ppm}$ am stärksten in der Lage ihrer Cyclopentadienyl-Prötonen-Signale, was wegen der hohen Intensität dieser Linien ein brauchbares Hilfsmittel für die Abschätzung der optischen Reinheit darstellt. In den ¹H-NMR-Spektren (Abb. 9) fällt ferner die starke Verschiebung des tertiären H-Atoms um ca. 1 ppm nach tieferem Feld gegenüber seiner Lage im freien Liganden auf (Tab. 24). Daneben unterscheiden sich auch die Spinsysteme der fünf Phenylprotonen ($\Delta\tau = 0.15 \text{ ppm}$) sowie der Azomethin-Wasserstoffatome ($\Delta\tau = 0.14 \text{ ppm}$) in den Diastereomeren hinsichtlich ihrer chemischen Verschie-

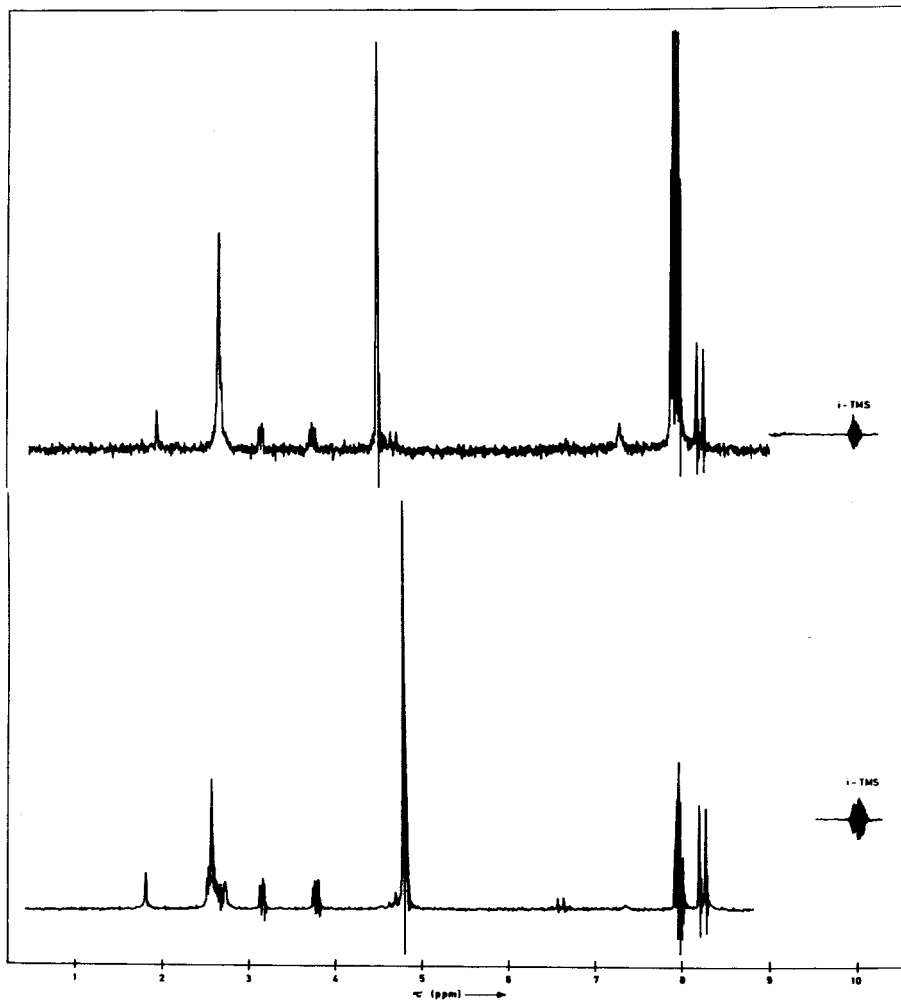


Abb. 9. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (100 MHz) der Molybdän-Komplexe (30a) (unten) und (30b) (oben).

bungen signifikant. Dagegen treten die Methylprotonen praktisch bei gleichen τ -Werten in Resonanz.

Die Aufnahme eines Spektrums von (30b) bei 250 Hz Sweepweite gestattete die exakte Ermittlung der Kopplungskonstanten zwischen den Protonen des Pyrrol-Systems zu $J_{3,4} = 3.75$ Hz, $J_{3,5} = 1.40$ Hz sowie $J_{4,5} = 1.75$ Hz. Die Zuordnung der Signale zu H^3 , H^4 bzw. H^5 konnte dabei wegen der nahezu identischen Aufspaltungsmuster wie in der für Pyrrolcarbaldehyd(2) angegebenen Weise erfolgen ^{90,91}). Eine dort zusätzlich beobachtete Kopplung zwischen dem Aldehydproton H^a und dem Pyrrol-Wasserstoffatom H^5 konnte allerdings weder an der Schiffschen Base (28) noch an ihren Komplexen (30a) und (30b) festgestellt werden; das Azomethinproton erscheint in allen drei Fällen als Singulett (Tab. 24).

2.3.3 INFRAROT-SPEKTREN

Die Infrarot-Spektren der Komplexe (30a) und (30b) können miteinander nahezu vollständig zur Deckung gebracht werden. Ihr Aussehen wird durch eine große Zahl intensiver Banden im fingerprint-Bereich bestimmt, unter denen sich die Schwingungen der Schiffschen Base und einige Normalschwingungen des zentrisch gebundenen C_5H_5 -Ringes befinden. Die eindeu-

Tab. 9. IR-Absorptionsfrequenzen (1/cm) des Liganden (28) (Film) und seiner Komplexe (30a) und (30b) (KBr)

Verbindung	$\nu_{C=O}$ -Frequenzen	ν_{C-N} -Frequenzen
(28)	—	1630 vs
(30a)	1953 s und 1937 vs 1943 s und 1940 vs	1574 m
(30b)	1954 s und 1938 vs 1943 s und 1940 vs	1574 m

tig zuzuordnenden Absorptionen von (30a) und (30b) sowie des freien Liganden (28) sind in Tab. 9 angegeben. Die Aufspaltung der beiden intensivsten Banden im ν_{CO} -Bereich wird offensichtlich durch Kristalleffekte hervorgerufen. Für den π -gebundenen Cyclopentadienyl-Ring ist eine Bande mittlerer Intensität bei 820/cm zu beobachten.

2.3.4 MASSENSPEKTRUM

Unabhängig von den analytischen Daten, dem 1H -NMR-Spektrum sowie dem Infrarot-Spektrum wurde die Zusammensetzung der Verbindung (30b) auch durch ihr relativ linienarmes

Tab. 10. Massenspektrum der Molybdän-Verbindung (30b)
(105 °C/ flash)

<i>m/e</i> -Werte ^{a)}	rel. Int. (%) ^{b)}	Zuordnung ^{c)}
416	38	(M) ⁺
388	13	(M - CO) ⁺
360	100	(M - 2 CO) ⁺
312	28	(M - Styrol) ⁺
198	=3	(L-H) ⁺
183	=3	((L-H)-CH ₃) ⁺
91	=5	(C ₄ H ₃ N-C=N) ⁺

^{a)} Bezogen auf ^{98}Mo . ^{b)} Bezogen auf Gesamt-Molybdän.

^{c)} (M)⁺ = Molekül-Ion; (L)⁺ = Liganden-Ion.

Massenspektrum gesichert. Neben dem intensiven Molekül-Peak bei *m/e* = 416 zeigt es die stufenweise Abspaltung der beiden Carbonylgruppen vom Zentralmetall. Weitere charakteristische Bruchstücke sind in Tab. 10 aufgeführt.

2.3.5 KINETIK UND MECHANISMUS DER EPIMERISIERUNG

Kinetische Untersuchungen über die Konfigurationsstabilität der kationischen Molybdän- und Wolframverbindungen vom Typ (4) mit Schiffischen Basen des Pyridin-carbaldehyds(2) und seinen substituierten Derivaten als zweizähligen Liganden hatten gezeigt, daß die Epimerisierung dieser Komplexe in Dimethylformamid und Acetonitril intramolekular nach einem Zeitgesetz 1.Ordnung verläuft (Abschnitt 2.2) ^{72,73}). Zum Vergleich hiermit wurde auch die Epimerisierung der Neutralkomplexe (30a) und (30b) polarimetrisch verfolgt. Dabei erwies sich sowohl der in Dimethylformamid als auch in Toluol gemessene Drehwertsabfall als logarithmisch linear gegen die Zeitskala. Abb. 10 zeigt die Epimerisierung der Komplexe (30a) und (30b) bei 90.0 °C in Dimethylformamid. Die Halbwertszeit der gegenseitigen Umwandlung der diastereomeren Molybdän-Komplexe mit der Schiffischen Base des Pyrrol-carbaldehyds(2) als Ligand ist mit 38.3 min bedeutend größer als für die analogen Verbindungen (12) und (13) der Pyridin-Reihe ($\tau_{1/2} = 5.7$ min bei 90.0 °C).

Bei Variation der Konzentrationen von (30b) um eine Zehnerpotenz bleiben die Geschwindigkeitskonstanten k unverändert. Die Epimerisierung folgt also einem Zeitgesetz 1.Ordnung. Auch durch Zusätze von Triphenylphosphin bzw. der freien Schiffischen Base (28) in den Molverhältnissen Komplex:Ligand = 1:1 bzw. 1:10 werden die Geschwindigkeitskonstanten k nicht beeinflusst.

Die gemessenen k -Werte für die Annäherung an das Gleichgewicht (30a) \rightleftharpoons (30b) setzen sich aus der Summe von $k_{(+)}$ und $k_{(-)}$ für die Umwandlung der Diastereomeren (30a) bzw. (30b) ineinander zusammen. Die Aufteilung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k in ihre Anteile $k_{(+)}$ und $k_{(-)}$ erfolgt mithilfe der Gleichgewichtskonstanten K nach dem in Abschnitt 2.2 angegebenen Ansatz ⁷²). Die Werte von k , $k_{(+)}$ bzw. $k_{(-)}$, die spezifischen Enddrehwerte (α_{∞})₅₇₉ sowie

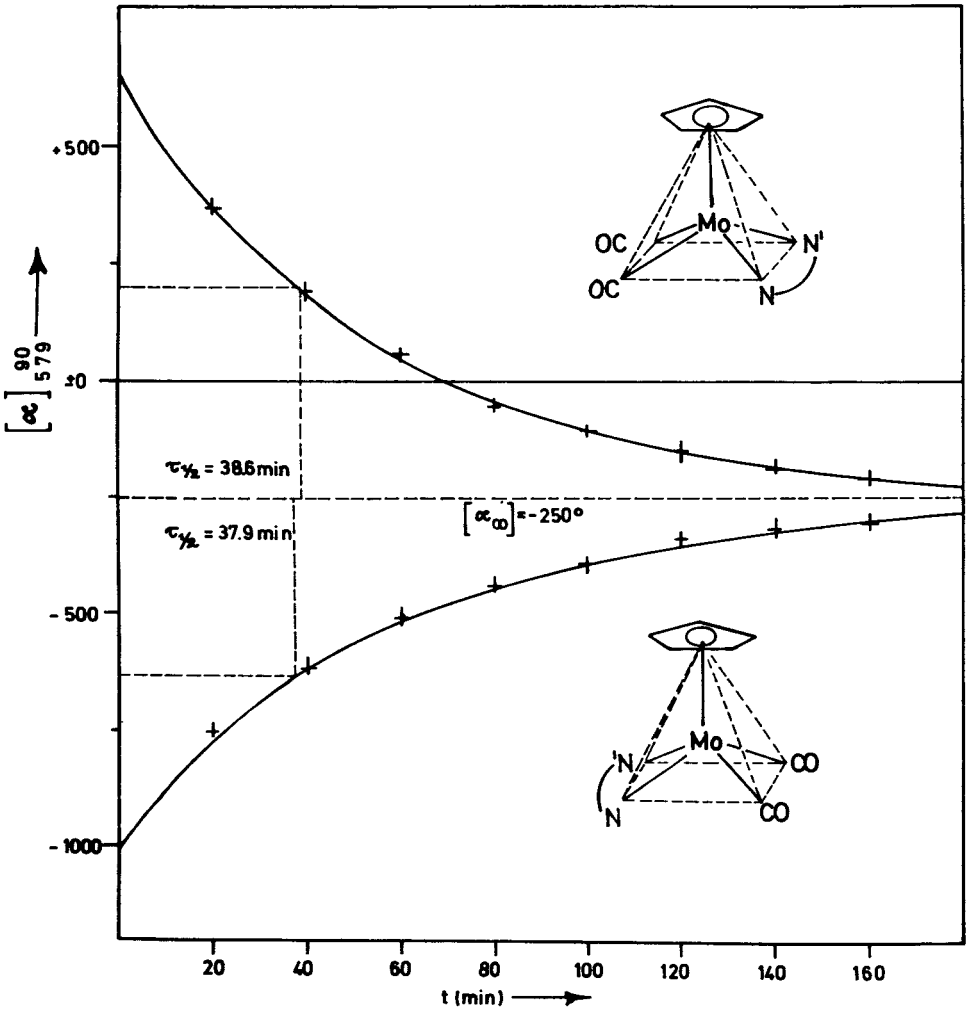


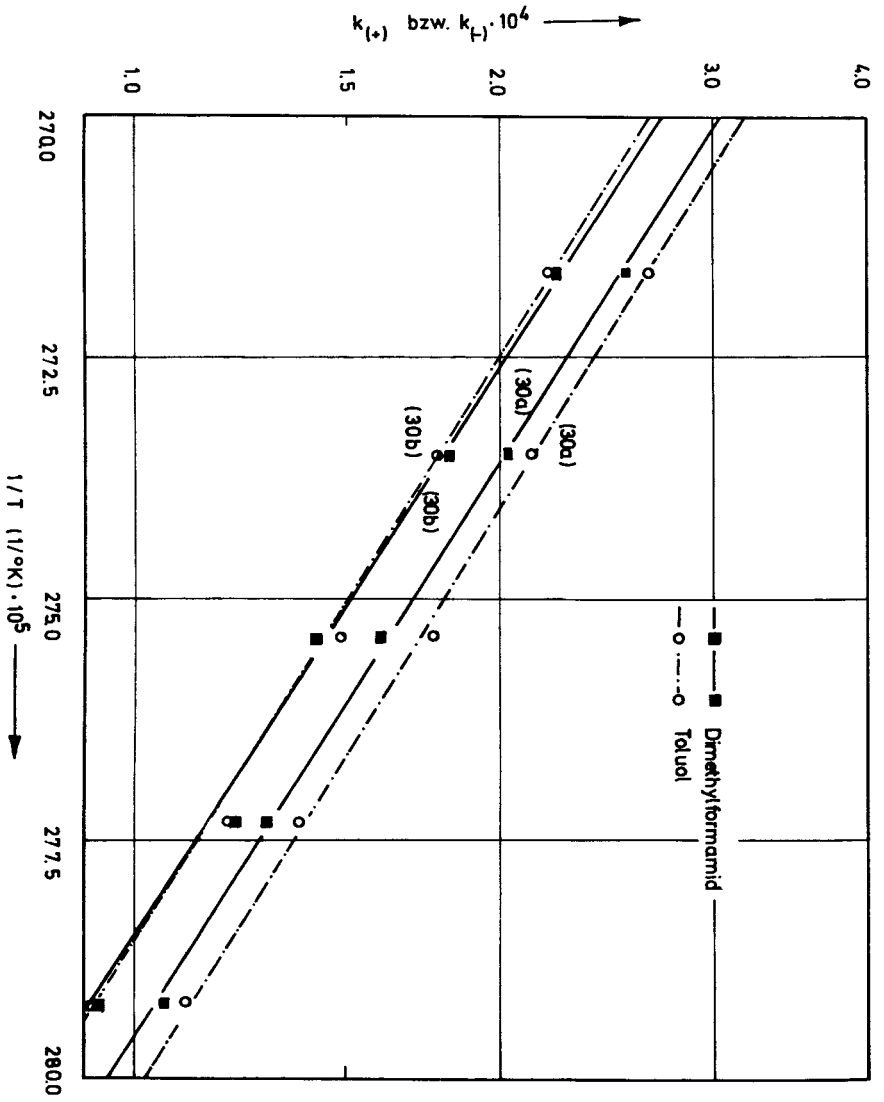
Abb. 10. Epimerisierung der Molybdän-Komplexe (30a) und (30b) bei 90.0 °C in Dimethylformamid.

Tab. 11. Geschwindigkeitskonstanten k , $k_{(+)}$ bzw. $k_{(-)}$ (1/sec), spezifische Gleichgewichtsdrehwerte (α_{∞}) (grad), Gleichgewichtskonstanten K und Aktivierungsparameter ΔS^{\ddagger} (cal/grad.Mol), ΔG^{\ddagger} (kcal/Mol) sowie ΔH^{\ddagger} (kcal/Mol) für die Epimerisierung der Komplexe (30a) und (30b) in Dimethylformamid ^{a)} und Toluol ^{b)}

t (°C)	Dimethylformamid			Toluol		
	Zsgm., (30a, 30b)	(30a)	(30b)	(30a, 30b)	(30a)	(30b)
	$k \cdot 10^4$	K	$k_{(+)} \cdot 10^4$	$k_{(-)} \cdot 10^4$	K	$k_{(+)} \cdot 10^4$
	$(\alpha_{\infty})_{579}$		$k_{(-)} \cdot 10^4$		$(\alpha_{\infty})_{579}$	$k_{(-)} \cdot 10^4$
85.0	2.01	1.106	1.06	0.95	2.00	0.94
87.5	2.43	1.119	1.28	1.15	2.57	1.21
90.0	2.99	1.119	1.58	1.41	3.36	1.58
92.5	3.83	1.129	2.02	1.81	3.90	1.78
95.0	4.78	1.132	2.54	2.24	4.87	2.20
ΔS^{\ddagger} ^{c)}			(30a)	(30b)		(30a)
			-15.5	-15.7		-17.4
ΔG^{\ddagger} ^{c)}			27.7±0.65	27.8±0.65		27.6±0.85
ΔH^{\ddagger} ^{c)}			22.1±0.65	22.1±0.65		21.3±0.85

^{a)} Anfangsdrehwerte: $(\alpha)_{579} = +645$ °, $(\alpha)_{579} = -1050$ °. ^{b)} Anfangsdrehwerte: $(\alpha)_{579} = +560$ °, $(\alpha)_{579} =$

^{c)} Errechnet für $t = 90.0$ °C. -1135 °.



die Gleichgewichtskonstanten κ sind mit den Aktivierungsparametern ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger und ΔH^\ddagger in Tab. 11 zusammengestellt.

Abb. 11 zeigt, daß auch die Geschwindigkeitskonstanten $k_{(+)}$ und $k_{(-)}$ für die in ihren Polaritätsparametern deutlich verschiedenen Lösungsmittel Dimethylformamid und Toluol ⁹²⁾ annähernd übereinstimmen. Diese Befunde sprechen dafür, daß die Epimerisierung von (30a) und (30b) eine reguläre pentatopale Gerüstumlagerung darstellt.

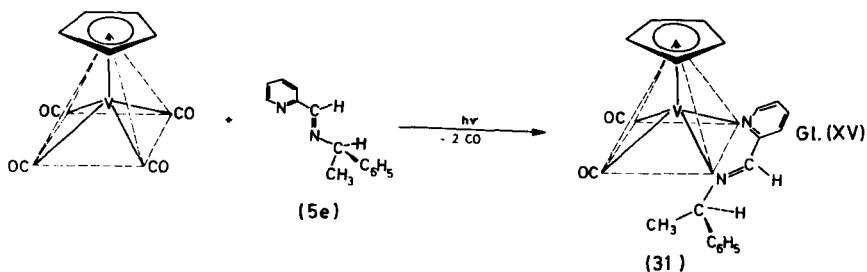
2.4 CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL-*s*-(α -METHYL-N-(PYRIDYL(2)-METHYLEN)-BENZYLAMIN)-VANADIN

Angesichts der großen Stabilität der beschriebenen Molybdän- und Wolfram-Verbindungen erschien es reizvoll, auch den Versuch zur Darstellung analoger Verbindungen mit anderen Zentralmetallen zu unternehmen. Dafür bot sich insbesondere Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl an, das wie Cyclopentadienyl-molybdän- und -wolfram-tricarbonyl-chlorid quadratisch-pyramidale Struktur besitzt ⁹³⁾. Ausgehend von $C_5H_5V(CO)_4$ wurden vor mehreren Jahren einige CO-Substitutionsprodukte mit ein- ⁹⁴⁾ und mehrzähligen ⁹⁵⁾ Donorliganden sowie mit Olefinen und Acetylenen ⁹⁶⁾ beschrieben.

Bei der unter photochemischen Bedingungen bei Raumtemperatur durchgeführten Umsetzung zwischen Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl und der optisch aktiven Schiffschen Base (5e) bildete sich nach Gleichung (XV) mit geringer Ausbeute ein stahlblaues Produkt, das chromatographisch an einer Kieselgel-Säule gereinigt werden konnte. Sein IR-Spektrum weist im Bereich der ν_{CO} -Schwingungen zwei intensive Banden auf,

Abb. 11. Diagramm $k_{(+)}$ bzw. $k_{(-)}/1/T$ für die Epimerisierung der Molybdän-Komplexe (30a) bzw. (30b) in Dimethylformamid und Toluol (Ordinatenmaßstab logarithmisch).

was auf eine einkernige Neutralverbindung (31) hinweist. Die gefundenen Analysenwerte sowie das osmometrisch bestimmte Molekulargewicht bestätigen diese Annahme.



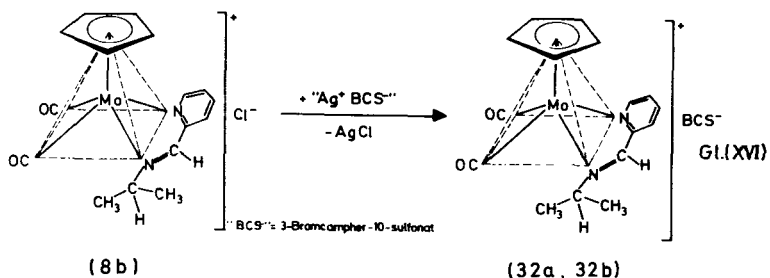
Wegen der extrem starken Luftempfindlichkeit sowie der geringen Ausbeute wurde eine Diastereomerentrennung mit dem Vanadin-Komplex (31) nicht versucht.

2.5 VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG ENANTIOMERER KOMPLEXE

2.5.1 EIN 3-BROMCAMPHER-10-SULFONAT-KOMPLEX

Die Komplexe (12-27) und (30a) sowie (30b) stellen Diastereomere dar, die nicht mehr in Enantiomere überführt werden können. Zur Gewinnung von enantiomeren Verbindungen wurde deshalb versucht, kationische Cyclopentadienyl-dicarbonyl-molybdän-Komplexe mit achiralen Schiffischen Basen zu spalten. Die Racemisierung dieser optisch aktiven Verbindungen sollte Aufschluß geben über den Einfluß des Restes R₁ in der Amin-Komponente des Azomethin-Liganden auf Geschwindigkeit und Mechanismus der Konfigurationsänderung am Metallatom.

Cyclopentadienyl-dicarbonyl-*s*-(α -methyl-N-(pyridyl(2)-methylen)-äthylamin)-molybdän-chlorid (8b) wurde durch Umsetzung mit dem Silbersalz der 3-Bromcampher-10-sulfonsäure ("Ag⁺BCS⁻") nach Gleichung (XVI) in das Diastereomere-



misch (32a,32b) überführt. Nach erfolgter Trennung sollten sich die Komplexe (32a) und (32b) durch Anionenaustausch leicht in die enantiomeren Hexafluorophosphate umwandeln lassen. Das komplexe 3-Bromcampher-10-sulfonat (32a,32b) konnte zwar in reiner Form erhalten werden, die Diastereomerentrennung durch fraktionierte Kristallisation und Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln blieb jedoch erfolglos.

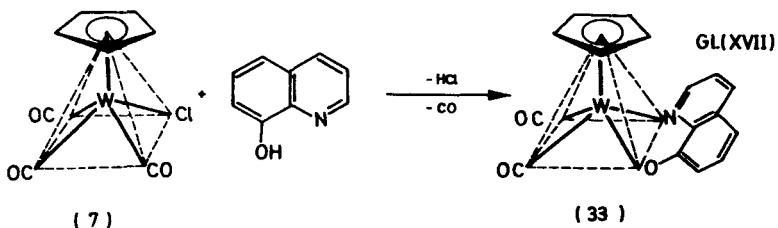
Es mußte deshalb geprüft werden, ob durch den Einfluß des Sulfonat-Anions in Lösung die Epimerisierung von (32a,32b) schon bei Raumtemperatur so stark beschleunigt wird, daß die Auftrennung in die Diastereomeren nicht erfolgen kann. Das ist jedoch nicht der Fall, denn Zusätze von 3-Bromcampher-10-sulfonsäure zu dem Diastereomeren (13) änderten die Epimerisierung bei 75.0 °C in Dimethylformamid nicht. Gleichzeitig konnte damit bewiesen werden, daß die Epimerisierung durch starke Säuren nicht beeinflußt wird.

2.5.2 KOMPLEXE MIT 8-HYDROXYCHINOLIN UND 8-HYDROXYCHINOLIN-7-CARBONSÄURE ALS CHELATLIGANDEN

Als weitere Möglichkeit für die Darstellung enantiomerer Übergangsmetall-Komplexe mit fünf Liganden bot sich die Einführung von Derivaten des 8-Hydroxychinolins an, das wegen seiner vorzüglichen Komplexbildungsfähigkeit schon frühzeitig in der analytischen Chemie Verwendung gefunden hatte ⁹⁷⁾.

Setzt man Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-chlorid mit 8-Hydroxychinolin in siedendem Tetrahydrofuran um, so erhält man nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohprodukts eine in Benzol und polaren organischen Lösungsmitteln gut lösliche stahlblaue Verbindung. Obwohl sie im Carbonylbereich ihres IR-Spektrums nur zwei Banden bei 1925/cm und 1815/cm besitzt, beobachtet man im Massenspektrum die stufenweise Abspaltung von insgesamt drei Carbonylgruppen. Dieser zunächst überraschende Befund kann widerspruchsfrei gedeutet werden, wenn man annimmt, daß die dritte Carbonylgruppe aus dem komplexierten Chelatliganden entfernt wird ($m/e = 365$) ⁹⁸⁾. Im Gegensatz zur Fragmentierung des freien Liganden findet eine nachfolgende Abspaltung von $H-C\equiv N$ oder $H_2C=N$ allerdings nicht statt, was als Hinweis auf die grosse Stabilität der Stickstoff-Metall-Bindung gewertet werden darf.

Analytische Daten und Spektren weisen die nach Gleichung (XVII) dargestellte Verbindung als Cyclopentadienyl-dicar-



bonyl-(8-hydroxychinolinato)-wolfram (33) aus. Verglichen mit den entsprechenden Azomethin-Komplexen ist die Ausbeute an (33) mit nur 4 % d. Th. allerdings gering; hierfür dürfte eine Zersetzungsreaktion verantwortlich sein, die durch den während der Reaktion freiwerdenden Chlorwasserstoff erklärt werden kann.

Tab. 12. Massenspektren der Komplexe (33) und (34)

m/e-Werte ^{a)}	rel. Int. (%) ^{b)}	m/e-Werte ^{c)}	rel. Int. (%) ^{b)}	Zuordnung ^{d)}
449	15	407	<1	(M) ⁺
421	11	379	≈2	(M - CO) ⁺
393	100	351	100	(M - 2CO) ⁺
365	15	323	100	(M - 3CO) ⁺
—	—	279	28	(M - 3CO-CO ₂) ⁺

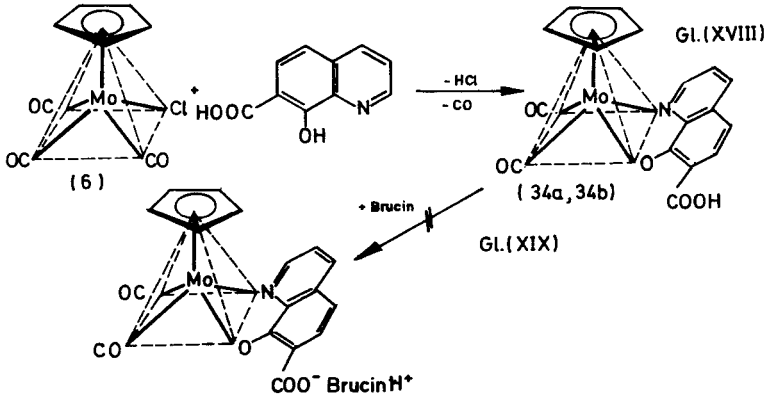
- ^{a)} Bezogen auf ¹⁸⁴W; 180 °C/ flash. ^{b)} Bezogen auf Gesamt-Wolfram bzw. Gesamt-Molybdän. ^{c)} Bezogen auf ⁹⁸Mo; 130 °C/flash. ^{d)} (M)⁺ = Molekülion.

Verwendet man anstelle von 8-Hydroxychinolin seine 7-Carbonsäure, so könnte das entstehende Enantiomergemisch durch Salzbildung mit Brucin oder anderen optisch aktiven Basen in ein Diastereomergemisch überführt werden. Nach erfolgter Trennung und Abspaltung der Hilfsbase sollten dabei enantiomere Komplexe entstehen.

Das stark luftempfindliche Reaktionsprodukt der Umsetzung von Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonyl-chlorid (6) mit 8-Hydroxychinolin-7-carbonsäure nach Gleichung (XVIII) konnte durch Elementaranalyse, IR-, ¹H-NMR- sowie Massenspektrum (Tab. 12) als Cyclopentadienyl-dicarbonyl-(7-carbonsäure-8-

hydroxychinolinato)-molybdän (34) identifiziert werden.

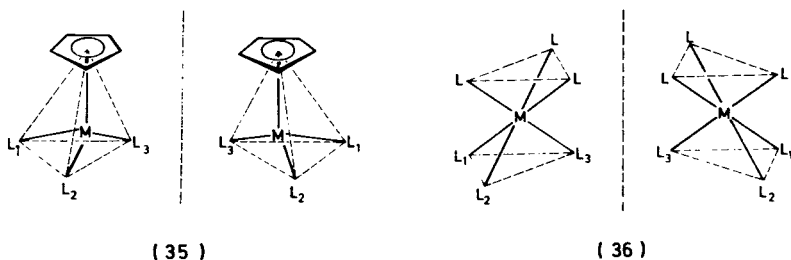
Das Isomerengemisch (34a,34b) wurde anschließend in Aceton als Lösungsmittel mit Brucin im Molverhältnis 1:1 umgesetzt. Alle Versuche, das nach Gleichung (XIX) zu erwartende Salz durch Kristallisation in reiner Form zu gewinnen,



schlugen allerdings fehl. In der kristallinen Phase befanden sich laut Elementaranalyse stets nahezu reines Brucin oder das Enantiomerengemisch (34a,34b). Auch die Verwendung von Cinchonin als Hilfsbase führte zu keinem Erfolg. Bei einem weiteren Versuch, die Carbonsäure-Gruppierung des komplexgebundenen Liganden mit *S*-(-)- α -Methylbenzylamin in ihr Amid zu überführen, zersetzte sich die Komplexkomponente bei der für diese Reaktion notwendige Temperatur von 100 °C.

3 OPTISCH AKTIVE OKTAEDRISCHE CARBONYL-METALL-KOMPLEXE

In allen bisher beschriebenen optisch aktiven metallorganischen Komplexverbindungen mit Mangan ^{1-4,7}), Eisen ^{2,5,9}), Kobalt ^{2,10,11}) und Molybdän ^{2,6,11}) ist einer der vier verschiedenen Liganden der π -gebundene Cyclopentadienylrest. Oktaedrische Komplexe treten in enantiomeren Formen auf, wenn drei verschiedene Liganden L_1 , L_2 und L_3 in cis-Stellung zueinander stehen. Die stereochemische Einheit der drei gleichartigen Liganden L in (36) entspricht dabei dem Cyclopentadienylrest in (35).

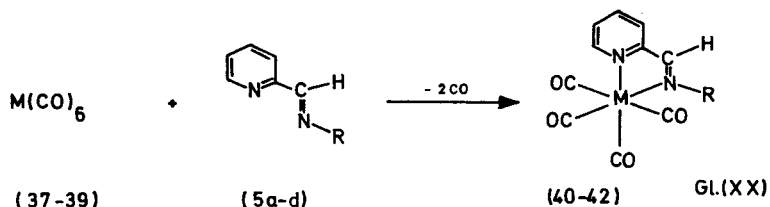


Für die Darstellung optisch aktiver oktaedrischer Verbindungen des Typs cis-(L)₃ML₁L₂L₃ (36) bot sich ausgehend von den Hexacarbonylen von Chrom, Molybdän und Wolfram (37), (38) bzw. (39) folgendes Konzept an: Substitution von zwei CO-Gruppen gegen unsymmetrische Chelatliganden L_1L_2 , die zwangsläufig cis-Positionen besetzen, und Einführung eines Liganden L_3 in cis-Stellung zu L_1L_2 . Als unsymmetrische Chelatliganden wurden zunächst die Schiffschen Basen des Pyridin-carbaldehyds(2) (5a-d) und als Ligand L_3 Triphenylphosphin verwendet.

3.1 TETRACARBONYL-(PYRIDIN-CARBALDEHYD(2)-IMIN)-METALL(O)-KOMPLEXE

3.1.1 DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN

Die Umsetzung der Hexacarbonyle (37-39) mit den Schiffschen Basen (5a-d) des Pyridin-carbaldehyds(2) in Benzol führt bei Bestrahlung mit ultravioletttem Licht nach Gleichung (XX) unter Eliminierung von 200 % Kohlenmonoxid zu den stark gefärbten Tetracarbonyl-(pyridin-carbaldehyd(2)-imin)-metall(O)-Komplexen (40-42) ^{99,100}:



	a	b	c	d
R	CH ₃	i-C ₃ H ₇	c-C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅

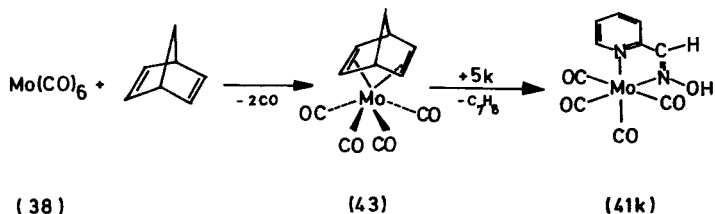
	37,40	38,41	39,42
M	Cr	Mo	W

Alle Reaktionen verlaufen mit Ausbeuten über 80 % (Tab. 28) und führen, wie osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen zeigen (Tab. 27), ausschließlich zu den monomeren Produkten (40-42). Die den Verbindungen zukommende allgemeine Formel (CO)₄M(L₁L₂) ist auch durch Analysenwerte (Tab. 27) sowie massenspektroskopisch (Tab. 29) belegt.

Wenngleich für Pyridin-2-aldoxim (5 k) mithilfe verschiedener, voneinander unabhängiger Methoden (*cis*)-*anti*-Konfiguration

nachgewiesen wurde ¹⁰¹⁻¹⁰⁴), führte seine Bestrahlung in Gegenwart von Metallcarbonylen überwiegend zu Zersetzungsprodukten. Dieser Befund wird damit erklärt, daß der Ligand einer auch an anderen Oximen beobachteten photochemischen anti-amphi-Umlagerung ¹⁰⁵) unterliegt; daneben dürfte das Oxim eine photoinduzierte Beckmann-Umlagerung erleiden ¹⁰⁶). In beiden Fällen kommt es zur Aufhebung der für die Chelatbildung erforderlichen Struktureinheit.

Es zeigte sich jedoch, daß der Komplex (41k) in guten Ausbeuten entsteht, wenn man Molybdänhexacarbonyl (38) und Pyridin-2-aldoxim (5k) in einem siedenden Gemisch aus Äthanol und Norbornadien (4:1) umsetzt. Offensichtlich bildet sich primär der früher beschriebene Norbornadien-Komplex (43) ^{107,108}), der dann durch den Angriff des zweizähligen Donorliganden unter Abspaltung des Diolefins in den luftstabilen, intensiv blaugrün gefärbten Komplex (41k) übergeht:



Die diamagnetischen Komplexe (40-42) kristallisieren in großflächigen Tafeln oder langen Nadeln und zeigen in dieser Form kräftigen Metallglanz. Weitere Eigenschaften sind in Tab. 28 zusammengestellt.

3.1.2 INFRAROT-SPEKTREN

Wie nach gruppentheoretischen Berechnungen für Moleküle der allgemeinen Formel $(\text{CO})_4\text{M}(\text{L}_1\text{L}_2)$ (Punktgruppe C_s) zu erwarten ist ^{109,110}), erscheinen in den IR-Spektren der neu dargestellten Komplexe alle vier möglichen CO-Streckschwingungen

(Tab. 30). Die Lagen und Intensitäten der Banden stimmen mit denen analog gebauter Komplexe, wie etwa $(CO)_4M$ dipy^{111,112}) oder $(CO)_4M$ phen¹¹³) (dipy= 2.2'-Dipyridyl; phen= 1.10-Phenanthrolin) überein.

Die über die Stickstoffatome erfolgende Bindung der in (*cis*)-*anti*-Konfiguration vorliegenden Schiffischen Basen an das Zentralatom sollte eine Erniedrigung der Bindungsordnung innerhalb der Azomethin-Gruppierung zur Folge haben. Dies äußert sich in langwelligen Verschiebungen der C=N-Valenzschwingungsfrequenzen in den IR-Spektren der Komplex (40-42) um durchschnittlich 35/cm gegenüber den freien Liganden (Tab. 30). Die Intensitäten dieser Banden sind infolge Komplexbildung stark abgeschwächt. Die von uns getroffene Zuordnung der $\nu_{C=N}$ -Frequenzen^{99,100}) wurde inzwischen von anderer Seite bestätigt^{114,115}).

3.1.3 ELEKTRONENSPEKTREN UND SOLVATOCHROMIE

Die bemerkenswerteste Eigenschaft der neuen Verbindungen der Tetracarbonyl-Reihe ist ihre besonders in Lösung hervortretende starke Farbigkeit, die durch eine breite Bande im Bereich zwischen 15000 und 21000/cm der Elektronenspektren verursacht wird. Die zugehörigen molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_1 nehmen Werte bis zu 9500 l/Mol·cm an (Tab. 31). Darüberhinaus beobachtet man für die Lichtabsorption im sichtbaren Spektralbereich starke Solvatochromie-Effekte: Der Übergang vom unpolaren *n*-Hexan zum polaren Lösungsmittel Dimethylformamid ergibt hypsochrome Verschiebungen der farbbestimmenden Übergänge um Beträge bis zu $\Delta\nu_1 = 4000/cm$ (Abb. 12). Dagegen erfahren die kürzerwellig liegenden Absorptionsmaxima ν_2 dabei kaum Frequenzänderungen.

Für Tetracarbonyl-molybdän-Komplexe des 2.2'-Dipyridyls und des 1.10-Phenanthrolins wurden die farbbestimmenden Banden in den Elektronenspektren dieser Verbindungen einem charge-transfer-Übergang vom Zentralmetall zum Liganden zugeordnet¹¹⁶⁻¹¹⁸). Eine MO-Betrachtung an 1.4-Diazabutadien-

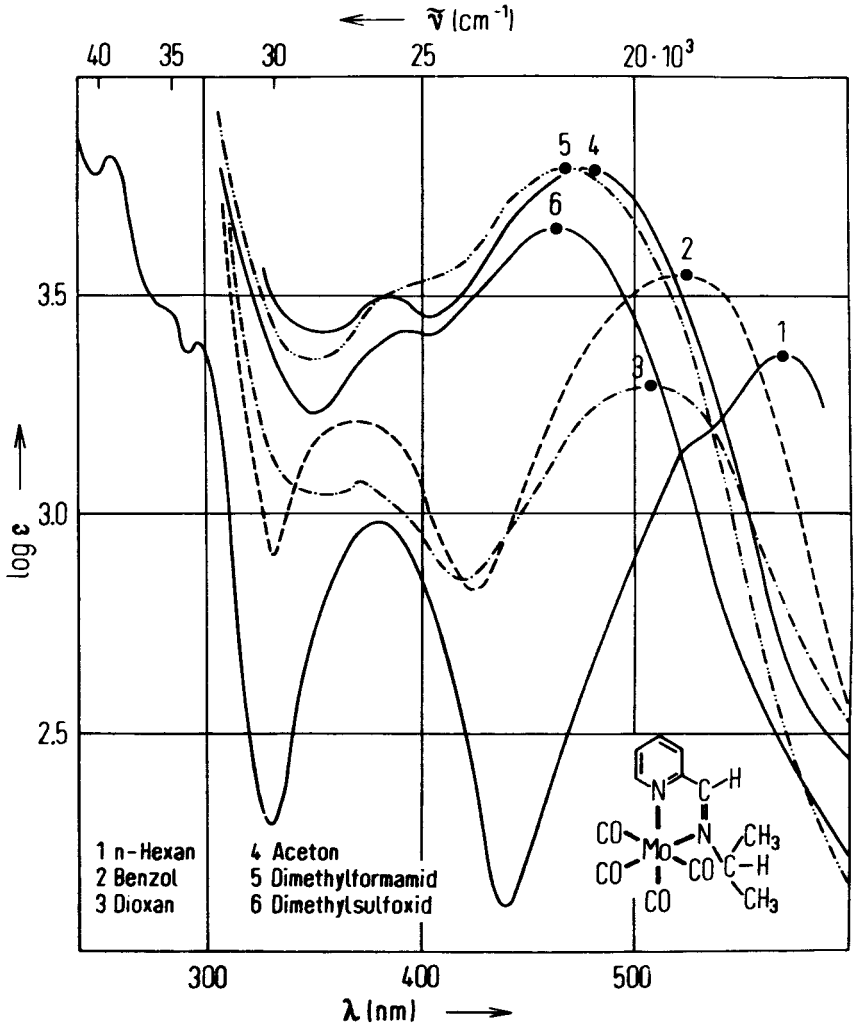


Abb. 12. Elektronenspektren des Isopropylderivates (41b)
in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Komplexen machte deutlich ¹¹⁹), daß bei der Komplexbildung zwei der besetzten d-Orbitale des Metalls mit zwei Ligandenorbitalen geeigneter Symmetrie und Energie zu vier neuen Molekülorbitalen kombinieren, von denen die beiden energetisch günstigsten (σ_1, σ_2) doppelt besetzt sind. Wenn die ursprünglichen d-Orbitale des Metalls niedrigere Energie besitzen als die Ligandenorbitale, weisen σ_1 und σ_2 mehr Metallcharakter, die unbesetzten Molekülorbitale σ_3 und σ_4 dagegen mehr Ligandencharakter auf. Die Energiedifferenz zwischen besetzten und unbesetzten Niveaus entspricht der längstwelligeren Absorption in den Elektronenspektren. Der Elektronenübergang Metall→Ligand findet damit eine theoretische Erklärung.

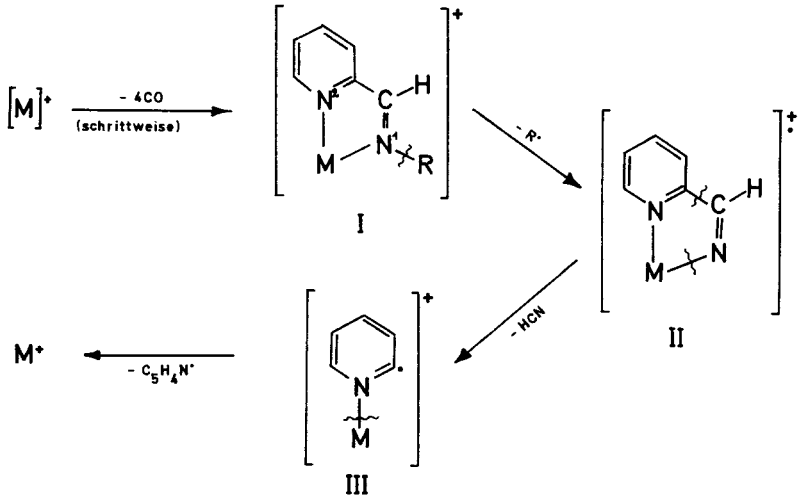
Das Solvatochromie-Verhalten ("negative Solvatochromie") ist bei den Molybdän-Komplexen stärker ausgeprägt als bei den entsprechenden Chrom- und Wolfram-Verbindungen. Unter Verwendung der UV-Daten von (41d) als Bezugsbasis ⁹⁹) wurde die Lösungsmittelabhängigkeit der beschriebenen Verbindungen auch quantitativ diskutiert ¹¹⁴).

Neben den großen solvatochromen Verschiebungen sind die durch Variation der Substituenten R hervorgerufenen Lageänderungen $\Delta\nu_1$ nur gering. - Zwischen einander entsprechenden Komplexen des Chroms und des Molybdäns bestehen bezüglich der Anregungsenergien Differenzen von 2.7 - 4.3 kcal/Mol, während sich beim Übergang von Molybdän zu Wolfram als Zentralmetall nur Energieänderungen von maximal 2.3 kcal/Mol ergeben.

3.1.4 MASSENSPEKTREN

Beim Zerfall der Komplexe (40-42) im Massenspektrometer werden zunächst vorwiegend die Carbonylgruppen abgespalten. Die zugehörige Fragmentierungssequenz des Molekül-Ions (M)⁺ ist in fast allen Spektren vollständig (Tab. 29). Das Bruchstück (M)⁺ - 4 CO tritt durchwegs mit außerordentlich hoher Intensität auf.

Anschließend erfolgt der schrittweise Abbau der noch zwei-
zählig an das Zentralmetall gebundenen Schiffischen Base.
Folgendes Zerfallsschema ist durch das Auftreten der ent-
sprechenden Ionen gesichert:



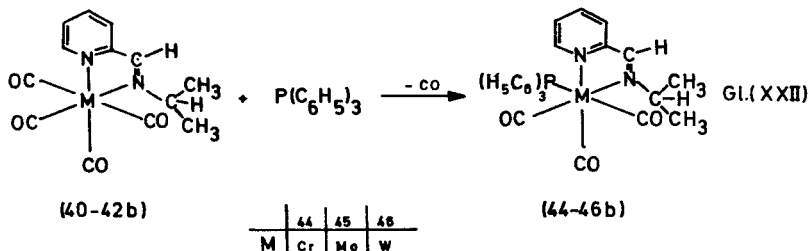
Danach erfolgt zunächst aus (I) die Abspaltung der Gruppe
R unter Bildung des Fragment-Ions (II). Ist $R = C_3H_7$, so
verliert (I) primär die beiden Methylgruppen gemeinsam mit
dem H-Atom der CH-Gruppe, was zu intensiven Peaks der jewei-
ligen Massenzahlen (M^*) - 31 führt. Unter HCN-Eliminierung
wird im nächsten Schritt von den beiden Verknüpfungsstellen
zwischen Ligand und Zentralmetall nur die $M-N^1$ -Bindung ge-
löst. Erst dann erfolgt unter Entfernung von C_5H_4N aus (III)
auch der Bruch der Bindung $M-N^2$.

Die Massenspektren der Komplexe (40-42) legen nahe, daß in den Bindungen M-N¹ und M-N² kaum d_π-p_π-Rückbindungsanteile enthalten sind. Es läßt sich nämlich keinerlei Konkurrenz zwischen CO-Abspaltung und Eliminierung der freien Schiffschen Base beobachten; und gerade diese Konkurrenz ist für gute π-Akzeptoren charakteristisch¹²⁰). Es dürften jedoch starke N+M-Donorbindungen vorliegen, da die komplexgebundene Schiffsche Base grundsätzlich vor der Spaltung der Metall-Stickstoff-Bindung fragmentiert wird.

3.2 TRICARBONYL-TRIPHENYLPHOSPHIN-(PYRIDIN-CARBALDEHYD(2)-IMIN)-METALL(O)-KOMPLEXE

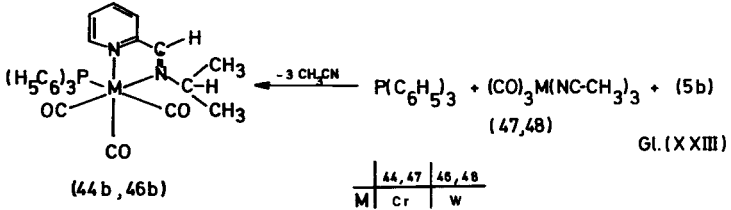
3.2.1 DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN

Kocht man die Tetracarbonyl-(pyridin-carbaldehyd(2)-imin)-metall(O)-Komplexe (40-42) mit überschüssigem Triphenylphosphin mehrere Stunden in Toluol am Rückfluß, so erhält man nach Gleichung (XXII) unter Eliminierung einer weiteren Carbonylgruppe die Triphenylphosphin-Komplexe (44b-46b):



Nach dieser Methode sind jedoch nur die entsprechenden Komplexe mit Molybdän als Zentralmetall in hohen Ausbeuten zugänglich. Für die Darstellung der analogen Verbindungen von Chrom und Wolfram arbeitet man besser nach folgendem, von

den Tricarbonyl-tris(acetonitril)-metall(O)-Komplexen (47) und (48) ¹²¹⁾ ausgehenden "Eintopfverfahren" nach Gleichung (XXIII):

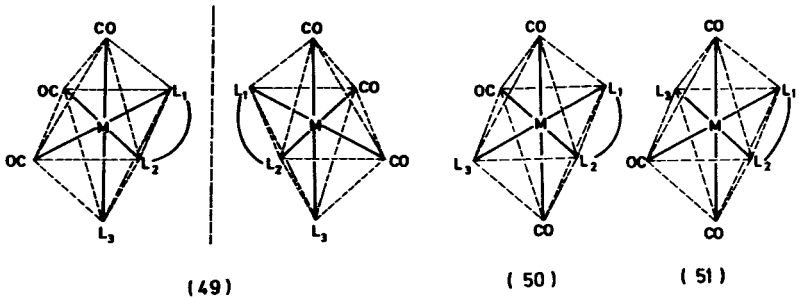


Gl. (XXIII)

Die intensiv gefärbten, diamagnetischen Komplexe (44b-46b) zersetzen sich bei Luftzutritt langsam und sind, besonders in gelöster Form, nur unter Stickstoffschutz haltbar. Ihre analytischen Daten sind in Tab. 32 zusammengestellt.

3.2.2 INFRAROT-SPEKTREN

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen interessierte in erster Linie die Position des $P(C_6H_5)_3$ -Liganden im Koordinationspolyeder. Neben der asymmetrischen cis-Anordnung (49) sind die trans-Anordnungen (50) und (51) mit der



Symmetrie c_s möglich. Da für alle drei Strukturen je drei IR-aktive Schwingungen zu erwarten sind, ist eine Entscheidung zwischen (49), (50) und (51) aufgrund der Anzahl der Banden im Carbonyl-Bereich der IR-Spektren nicht zu treffen (Tab. 33). Die Verwendung der Tris(acetonitril)-Komplexe (47) und (48) beim Eintopfverfahren sowie die Beobachtung, daß die Substitution einer zu einem starken Donorliganden trans-ständigen Carbonylgruppe in der Regel aus elektronischen Gründen nicht eintritt¹²³⁻¹²⁶), gibt allerdings zu der Vermutung Anlaß, daß auch in den Komplexen (44b-46b) die Liganden L_1L_2 und L_3 in cis-Stellung zueinander stehen.

3.2.3 ELEKTRONENSPEKTREN

Die Elektronenspektren der Komplexe (44b-46b) zeigen grosse Ähnlichkeit mit denen der Verbindungen (40-42). Bei grössenordnungsmäßiger Übereinstimmung der molaren Extinktionskoeffizienten ϵ sind die den Anregungsenergien der farbestimmenden Übergänge entsprechenden Frequenzen ν bathochrom um mindestens 3200/cm gegenüber den Ausgangsverbindungen der Tetracarbonyl-Reihe verschoben (Tab. 34). Die Energiedifferenz $\sigma_3-\sigma_2$ wächst also beim Ersatz von CO durch $P(C_6H_5)_3$ stark an. Wie kürzlich gezeigt werden konnte, weisen alle phosphin- und phosphit-substituierten Komplexe eine geringere Solvatochromie auf als die Tetracarbonyl-Verbindungen¹¹⁴).

3.2.4 1H -NMR-SPEKTREN

In den 1H -NMR-Spektren sowohl der freien Schiffschen Base (5b) als auch der Metall-Komplexe (40-42) erscheinen die Protonen der enantiotopen Methylgruppen¹²⁷) des Isopropylrestes infolge Kopplung mit dem H-Atom der CH-Gruppe in Form eines Dubletts. Für die trisubstituierten Verbindungen (44b-46b) kommen, wie erwähnt, die cis- und trans-Strukturen (49) bzw. (50) und (51) in Frage, die mithilfe der Kernreso-

nanzspektroskopie unterschieden werden können. Aufgrund der Symmetrieebenen in (50) und (51) sind die beiden Methylgruppen des Isopropylrestes enantiotop. Sie sollten im ^1H -NMR-Spektrum, wie im Falle von (5b) und (40-42), nur jeweils ein Dublett ergeben. In der asymmetrischen Struktur

Tab. 13. ^1H -NMR-Parameter der Schiffischen Base (5b) sowie der (Pyridin-carbaldehyd(2)-imin)-Komplexe (40-42b) und (44-46b)

Verbindung	τ (in ppm) ^{b)} (Dublett)	$J_{\text{H}_3\text{C}-\text{CH}}$ (Hz)	Lösungsmittel
(5b)	8.77	6	Aceton- d_6
(40b)	8.75	6.5	Pyridin- d_5
(41b)	8.87	6.5	Aceton- d_6
(42b)	8.40	6.5	Pyridin- d_5
(44b)	8.70 und 8.40	6	Pyridin- d_5
(45b)	8.67 und 8.37	6	Pyridin- d_5
(46b)	8.53 und 8.47	6	Dimethylsulfoxid- d_6
(46b) ^{a)}	8.58 und 8.52	5.8	Dimethylsulfoxid- d_6

a) Gerät VARIAN-XL-100.

b) Gg. *i*-TMS als Standard.

(49) dagegen sind die beiden geminalen Methylgruppen des Isopropylrestes diastereotop¹²⁷⁾ und damit magnetisch nichtäquivalent. Im ^1H -NMR-Spektrum sollten daher zwei Dubletts auftreten¹²⁸⁾.

Der Bereich der Methylgruppen in den ^1H -NMR-Spektren der Komplexe (44b-46b) enthält jeweils zwei Dubletts (Tab. 13). Im 60-MHz-Spektrum von (45b) besitzen die vier Signale annähernd gleiche Intensität und sind nahezu äquidistant. Die Zuordnung zusammengehöriger Linienpaare und die Bestimmung der

Kopplungskonstante $J_{\text{CH}_3, \text{CH}}$ zu 5.8 Hz gelang durch Aufnahme eines Spektrums bei 100 MHz Arbeitsfrequenz.

Das Auftreten der magnetischen Nichtäquivalenz in den Spektren der Komplexe (44b-46b) beweist die cis-Stellung der drei CO-Gruppen. Die trisubstituierten Verbindungen gehören damit dem Verbindungstyp (49) an.

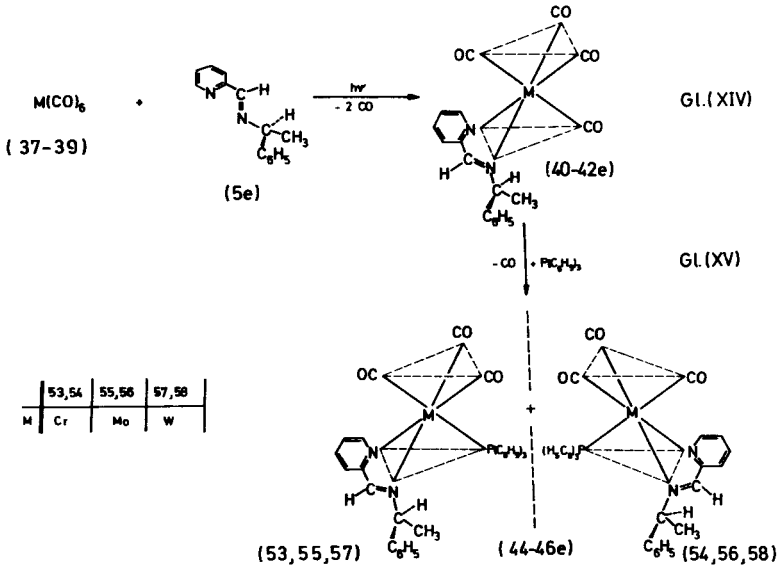
3.3 KOMPLEXE MIT OPTISCH AKTIVEM CHELATLIGANDEN

Als nächster Schritt bot sich aufgrund dieser Ergebnisse die Einführung eines weiteren Chiralitätszentrums in die all-cis-konfigurierten Komplexe an, um die entstehenden Diastereomeren anschließend aufgrund von Unterschieden in ihrer Löslichkeit bzw. ihres Kristallisationsverhaltens voneinander trennen zu können. Dabei wurde als optisch aktiver Hilfsstoff wieder die Schiffsche Base (5e) aus Pyridin-carbaldehyd(2) und *S*-(-)- α -Methylbenzylamin verwendet, die auch bei der Darstellung der optisch aktiven Molybdän- und Wolfram-Verbindungen mit fünf Liganden ^{49, 50, 72}) und einer Kobalt-Verbindung mit vier Liganden ¹⁰) eingesetzt worden war.

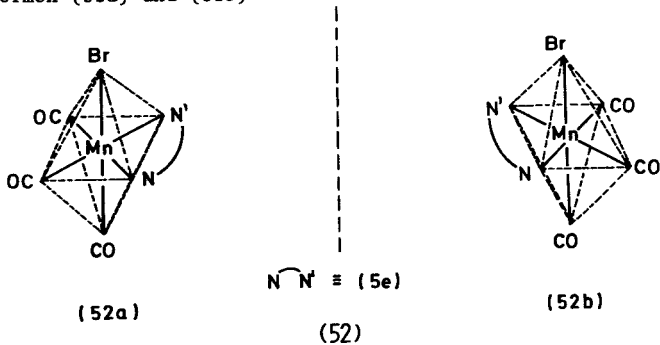
3.3.1 DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN

Die Darstellung der optisch aktiven oktaedrischen Komplexe (44e-46e) sowie ihrer Vorstufen (40e-42e) erfolgte ebenso wie bei Verwendung der Schiffschen Basen von Pyridin-carbaldehyd(2) mit Methylamin, Isopropylamin, Cyclohexylamin und Anilin nach den Gleichungen (XXIV) und (XXV) ¹⁰⁰).

Die Komplexe (44e-46e) stimmen in ihren Eigenschaften weitgehend mit den analogen Verbindungen der optisch inaktiven Schiffschen Basen überein. Die Daten zur Charakterisierung der neuen Verbindungen sind in den Tab. 27 bis 34 zusammengestellt.



Die trisubstituierten Verbindungen entsprechen strukturell dem kürzlich durch Umsetzung von Pentacarbonyl-mangan-bromid mit der Schiffschen Base (5e) dargestellten oktaedrischen Komplex (52) ¹²⁹⁾. Anhand des ¹H-NMR-Spektrums konnte dabei nachgewiesen werden, daß die Carbonylgruppen gleichfalls drei cis-orientierte Gerüstplätze am Oktaeder einnehmen. (52) liegt demzufolge als Gemisch aus den beiden chiralen Formen (52a) und (52b) vor.



3.3.2 DIASTEREOMERENTRENNUNG

Die Auftrennung der Diastereomeregemische (44e), (45e) und (46e) in ihre (+)-drehenden Komponenten (53), (55) bzw. (57) sowie die (-)-drehenden Komponenten (54), (56) bzw. (58) gelang durch fraktionierte Kristallisation aus Tetrahydrofuran/Äther¹⁰⁰). Die Trennoperationen müssen unter Ausschluß von Tageslicht durchgeführt werden, da sich die Verbindungen im gelösten Zustand am Licht schnell zersetzen. Lösungs-IR-Spektren sowie CD-Spektren konnten deshalb nicht aufgenommen werden. Die Löslichkeitsunterschiede der Isomeren sind geringer als bei den in Abschnitt 2 beschriebenen Komplexen, so daß zahlreiche Kristallisationsschritte nötig sind, um Konstanz der Drehwerte zu erreichen. Tab. 14 enthält die spezifischen Drehwerte der ge-

Tab. 14. Spezifische Drehwerte $(\alpha)_{436}^{25}$ (grad) der Komplexe (53-58) (ca. 10^{-3} m Aceton-Lsg.)

Verbindung	$(\alpha)_{436}^{25}$
53	+ 105
54	- 185
55	+ 138
56	- 210
57	+ 125
58	- 195

trennten Komplexe (53-58). In Lösung fallen die Drehwerte der Verbindungen ab. Während der Messungen ändern sich auch die Lichtdurchlässigkeiten sowie die Farben der Lösungen. Dabei tritt offensichtlich Zersetzung ein, denn auch die Analysenergebnisse der nach den Drehwertmessungen zurückgewonnenen Komplexe entsprechen nicht mehr der Zusammensetzung der eingesetzten Verbindungen.

4 EXPERIMENTELLER TEIL

Alle im Zusammenhang mit der Darstellung von Metall-Komplexen stehenden Arbeiten wurden in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Na/K-Legierung (*n*-Hexan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Diäthyläther, Tetrahydrofuran), Phosphorpentoxid (Methylenchlorid, Chloroform oder Molekularsieb *) (Methanol, Äthanol, Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid) getrocknet und waren vor Luftzutritt geschützt.

Die Aufnahme der Spektren sowie die Ermittlung von Drehwerten und Leitfähigkeitswerten erfolgte, soweit nicht anders angegeben, mit folgenden Geräten: IR: Perkin-Elmer-Infrarotgitterspektrometer Modell 325; Intensitätsangaben werden wie folgt abgekürzt: w= schwach, m= mittelstark, s= stark, vs= sehr stark; ¹H-NMR: VARIAN-Spektrometer T 60 (Betriebstemperatur 33 °C); Massenspektren: Gerät ATLAS CH 5; Direkteinlaß-System; nominale Elektronenenergie P= 70 eV; spezifische Drehwerte: Polarimeter Modell 141 M der Firma Perkin-Elmer; CD: Roussel-Jouan-Dichrographie CD 185; UV: CARY-14-Recording-Spectrophotometer; spezifische Leitfähigkeitswerte: Leitfähigkeitsmeßgerät Modell LBR der wissenschaftlich-technischen Werkstätten Weilheim. — Die Molgewichte wurden mit einem KNAUER-Dampfdruckosmometer bestimmt. — Für alle Messungen wurden als Lösungsmittel UVASOLE der Firma E.Merck, Darmstadt, verwendet.

4.1 DARSTELLUNG UND REINIGUNG DER AUSGANGSVERBINDUNGEN

4.1.1 AMINE UND ALDEHYDE

Für die Darstellung der optisch aktiven Schiffschen Basen wurde in allen Fällen *s*-(-)- α -Methylbenzylamin als Amin-Komponen-

*) Molekularsieb 3 Å (Perlform, etwa 2 mm) der Firma E.Merck, Darmstadt.

te eingesetzt ($\alpha_D^{25} = -37.1^\circ$; Lit. ¹³⁰): $\alpha_D^{22} = -38.3^\circ$ (unverdünnt) *). Pyridin-carbaldehyd(2) *), 6-Methyl-pyridin-carbaldehyd(2) **), 4.6-Dimethyl-pyridin-carbaldehyd(2) ***) sowie 2-Acetyl-pyridin ("Methyl-pyridyl(2)-keton") **) wurden vor ihrer Verwendung vakuumdestilliert; Pyrrol-carbaldehyd(2) *) wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert. Isopropylamin, Cyclohexylamin und Anilin wurden unter Normaldruck destilliert. Methylamin wurde einer lecture-bottle ****) entnommen.

4.1.1.1 Darstellung von 4-Methyl-pyridin-carbaldehyd(2)

Die in der Literatur beschriebene Darstellung von 4-Methyl-pyridin-carbaldehyd(2) ¹³¹) erwies sich in ihrer ersten Stufe, der Oxydation von 2.4-Dimethyl-pyridin zu seinem 1-Oxid mit Hilfe von Perphthalsäure, als nicht reproduzierbar und ist darüberhinaus umständlich. Anstelle von Perphthalsäure wurde in Abänderung der allgemeinen Vorschrift ¹³²) H₂O₂/Eisessig eingesetzt.

Zu einer Mischung aus 214 g (2.0 Mol) frisch destillierten 2.4-Dimethyl-pyridins und 600 ml konz. Essigsäure tropft man unter kräftigem Rühren (KPG-Rührer) bei 80 °C im Verlaufe von 12 Stdn. 270 g 30%iges Wasserstoffperoxid. Anschließend läßt man auf etwa 50 °C abkühlen und engt am Rotationsverdampfer ein. Die zurückbleibende ölige Flüssigkeit nimmt man zur vollständigen Entfernung von H₂O₂ und Essigsäure mit jeweils 100 ml Wasser auf und entfernt das Lösungsmittel jedesmal i. Wasserstrahlvakuum. Zur weiteren Reinigung führt man das Rohprodukt durch Zugabe von 140 ml 50%iger Salzsäure in das Hydrochlorid über. Nach 1/2stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird am Rotationsverdampfer eingeengt, bis das Produkt pastenartige Konsistenz besitzt. Restliche Salzsäure entfernt man durch wiederholtes Aufschlänmen des Hydrochlorids in 50 ml Wasser und

*) Präparat der Firma Fluka, Buchs (Schweiz).

***) Präparat der Firma EGA-Chemie, Keppler & Reif, Steinheim.

****) Präparat der Firma Dr.F.Raschig GmbH, Ludwigshafen/Rhein.

*****) Lecture-bottle der Firma Roth-Chemikalien, Karlsruhe.

anschließendes Einengen zur Trockne. Den zuletzt weißen, krü-
stigen Rückstand kristallisiert man aus 300 ml Äthanol um.
Schmp. 176-177 °C.

Zur Rückgewinnung des freien 2.4-Dimethyl-pyridin-1-oxids
wird die wäßrige Lösung seines Hydrochlorids mit einer gesät-
tigten Bicarbonat-Lösung neutralisiert. Aus der alkalischen
Lösung werden das 1-Oxid und das unumgesetzte 2.4-Dimethyl-
pyridin sofort mit Chloroform ausgeschüttelt. Bei der Vakuum-
destillation des nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben-
den hellgelben Öles gewinnt man als 1. Fraktion ¹H-NMR-spektro-
skopisch identifiziertes 2.4-Dimethyl-pyridin (Kp. 31-34 °C/
≈2 Torr). Bei 121-123 °C/≈2 Torr siedet 2.4-Dimethyl-pyridin-
1-oxid, das als gelbliche ölige Flüssigkeit kondensiert. Ausb.
118 g (48 % d.Th.). - ¹H-NMR (Aceton d₆; i-TMS): τ_{CH₃(2)}:
7.62 (Int. 3); τ_{CH₃(4)}: 7.73 (Int. 3); τ_{H³,H⁵}: ≈2.8 (2); τ_{H⁶}:
1.77(Int. 1); J_{H⁶,H⁵} = 6.5 Hz.

C₇H₉NO (123.2)

Ber. C 68.27 H 7.37 N 11.37

Gef. C 68.15 H 7.35 N 11.33

Auch die für die Umlagerung des 1-Oxids gegebene Arbeitsvor-
schrift ¹³³) ist unzureichend. 2.4-Dimethyl-pyridin-1-oxid
und Acetanhydrid reagieren nämlich explosionsartig miteinander.
Man geht deshalb zweckmäßig folgendermaßen vor: Zu 50 g (0.4
Mol) 2.4-Dimethyl-pyridin-1-oxid werden in einem 2-l-Kolben
mit aufgesetztem Rückflußkühler 70 ml (0.75 Mol) Acetanhydrid
so langsam zugetropft, daß die Temperatur +10 °C nicht über-
steigt. Dann erwärmt man das Gemisch langsam auf 50 °C; sobald
die Mischung spontan aufkocht, muß sofort mit einer Eis/Koch-
salz-Mischung gekühlt werden. Schließlich wird die Reaktion
bei 100 °C (30 Min.) vervollständigt. Das entstehende 2-Acet-
oxymethyl-4-methyl-pyridin wird im Vakuum fraktioniert (Kp. 95-
115 °C/0.5-2 Torr; Lit. ¹³³): Kp. 100-135 °C/4 Torr) und an-
schließend mit 150 ml 10%iger Salzsäure zu 2-Hydroxymethyl-4-
methyl-pyridin hydrolysiert (Kp. 98-106 °C/0.5-2 Torr; Lit. ¹³³):
Kp. 100-107 °C/4 Torr).

Die sich anschließende Oxydation von 2-Hydroxymethyl-4-methyl-pyridin mittels Selendioxid in 1,4-Dioxan erfolgte nach Lit. ¹³⁴). Der entstehende 4-Methyl-pyridin-carbaldehyd(2) (Kp. 89-90 °C/12 Torr; Lit ¹³⁵): Kp. 94-97 °C/15 Torr) erwies sich als identisch mit einer authentischen Probe *).

4.1.2 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFT ZUR DARSTELLUNG DER SCHIFFSCHEN BASEN

Äquimolare Mengen der frisch destillierten Amine und Aldehyde werden gemischt und 30 Min. bei 80 °C gerührt. Anschließend wird Toluol zugesetzt (5 ml/mMol) und das entstehende Reaktionswasser über einen Wasserabscheider entfernt. Die als zähe Öle anfallenden Kondensationsprodukte nimmt man in Äther auf und trocknet sie über wasserfreiem Natriumsulfat. Mehrmaliges Umkristallisieren bzw. wiederholte Fraktionierung im Hochvakuum führt zu den reinen Schiffschchen Basen, deren Eigenschaften, analytische Daten und spezifische Drehwerte in Tab. 15 zusammengestellt sind. Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten finden sich in Tab. 16.

4.1.3 DARSTELLUNG VON *s*- α -METHYL-*N*-(CHINOLINYL(2)-METHYLEN)-BENZYLAMIN

Der bei der Oxydation von 2-Methyl-chinolin mittels Selendioxid ¹³⁶) anfallende rohe Chinolin-carbaldehyd(2) kann durch Umkristallisation nicht gereinigt werden. Man rührt deshalb 20 g des erhaltenen Rohprodukts mit der berechneten Menge *s*-(-)- α -Methylbenzylamin 30 Min., nimmt das braunschwarze Gemisch in 250 ml siedendem Äthanol auf, filtriert heiß von unlöslichen Anteilen ab und engt das Filtrat i. Wasserstrahlvakuum ein. Der zurückbleibende gelbbraune Feststoff wird dreimal aus heißem Äthanol umkristallisiert. Ausb. 11.9 g (36 % d.Th.).

*) Präparat der Firma Dr.F.Raschig GmbH, Ludwigshafen/Rhein.

Tab. 15. Eigenschaften, analytische Daten und spezifische Drehwerte der Schiffischen Basen

Verbindung	Aussehen/ Schmp. bzw. Kp. (°C)	Summenformel	Mol.-Gew.	Analysenwerte			Spezifische Drehwerte ($[\alpha]_D^{25}$)				
				C	H	N	(in Aceton; c: g/100 ml)	(in Aceton; c: g/100 ml)	(in Aceton; c: g/100 ml)		
(5e)	Gelbes Öl; Kp. 108-110/ 5·10-4 Torr	$C_{14}H_{14}N_2$	Ber. 210,3 Gef. 210 *)	Ber. 79,97	6,71	13,32	+44,8	+47,1	+55,7	+116	+152
(5g)	Hellgelbes Öl Kp. 118,5/ 5·10-4 Torr	$C_{15}H_{16}N_2$	Ber. 224,3	Ber. 80,32	7,19	12,49	+23,2	+24,6	+29,6	+68,8	+94,1
(5h)	Farblose Nadeln (aus Äther) Schmp. 60-61	$C_{16}H_{18}N_2$	Ber. 238,3 Gef. 238 **)	Ber. 80,64	7,61	11,75	+60,2	+64,2	+76,0	+158	+206
(5l)	Goldglänzende Prismen (aus Xthanol) Schmp. 87	$C_{18}H_{16}N_2$	Ber. 260,3 Gef. 258 **)	Ber. 83,04	6,20	10,76	-46,0	-49,3	-59,7	-149	-218
(5J)	Honiggelbes Öl Kp. 133-135/ ≈0,5 Torr	$C_{15}H_{16}N_2$	Ber. 224,3	Ber. 80,32	7,19	12,49	+94	+101	+118	+232	+295
(28)	Honiggelbes Öl Kp. 115-116/ 5·10-4 Torr	$C_{13}H_{14}N_2$	Ber. 198,3 Gef. 204 ***)	Ber. 78,75	7,12	14,13	+178	+188	+223	+507	+707

*) Massenspektroskopisch. **) Osmometrisch in Benzol. ***) Osmometrisch in Chloroform.

Tab. 16. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Schiffischen Basen (5f-j)
(in Aceton- d_6 gg. *i*-TMS; ca. 50%ige Lösungen)

Verbindung	$\tau_{4-\text{CH}_3}$	$\tau_{6-\text{CH}_3}$	$\tau_{\text{CH}-\text{CH}_3}$ ($J_{\text{CH}_3, \text{CH}}$; Hz)	$\tau_{\text{CH}-\text{CH}_3}$	$\tau_{\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5}$	τ_{H^α}	$\tau_{\text{CH}_3^\alpha}$
(5f)	17.67 (3)	—	28.48 (3); $J=6.5$	45.33 (1)	$\approx^m 2.7$ (5)	11.56 (1)	—
(5g)	—	17.55 (3)	28.47 (3); $J=6.5$	45.47 (1)	$\approx^m 2.6$ (5+1)	11.50 (1)	—
(5h)	17.70 (3)	17.55 (3)	28.47 (3); $J=6.5$	45.38 (1)	$\approx^m 2.6$ (5)	11.62 (1)	—
(5i)	—	—	28.42 (3); $J=6.5$	45.25 (1)	$\approx^m 1.8-2.9$	11.40 (1)	—
(5j)	—	—	28.53 (3); $J=6.5$	45.08 (1)	$\approx^m 2.5-3$	—	17.62 (3)

4.1.4 DARSTELLUNG VON *S*- α -METHYL-*N*-(PYRROLYL(2)-METHYLEN)- BENZYLAMIN-NATRIUMSALZ

In eine Lösung von 2.18 g (11 mMol) *S*- α -Methyl-*N*-(pyrrolyl(2)-methylen)-benzylamin in 300 ml absol. Diäthyläther werden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit bei Raumtemperatur insgesamt 264 mg (11 mMol) Natriumhydrid in 50-mg-Portionen eingebracht. Vor jeder weiteren Zugabe wartet man solange ab, bis die ursprünglich stürmische Wasserstoffentwicklung beendet ist. Zum Schluß läßt man noch 10 Stdn. rühren. Nach Filtration durch eine mit Filterflocken belegte G-4-Fritte engt man die Lösung i. Wasserstrahlvakuum zur Trockne ein. Das Natriumsalz der Schiffschen Base stellt ein weißes hygroskopisches Pulver dar. Ausb. 2.21 g (91 % d.Th.).

4.2 ALLGEMEINE VORSCHRIFT ZUR DARSTELLUNG DER CYCLOPENTADIENYL- DICARBONYL-(PYRIDIN-CARBALDEHYD(2)-IMIN)-METALL-CHLORIDE

2.79 g bzw. 3.68 g (10 mMol) Cyclopentadienyl-tricarbonyl-molybdän- bzw. -wolfram-chlorid^{30,31}) und 13 mMol der entsprechenden Schiffschen Base von Pyridin-carbaldehyd(2) werden in 300 ml Benzol gelöst und bis zur Abspaltung von 220 ml Kohlenmonoxid (ca. 10 mMol) am Rückfluß gekocht. Die entstehenden hellrot bis blauviolett gefärbten Kristalle werden abfiltriert, mit Benzol und Äther gewaschen und i. Hochvakuum getrocknet. Nur die Verbindung (9d) konnte nach Chromatographie an SEPHADEX LH 20 mit Äthanol als Laufmittel analysenrein erhalten werden.

$C_{19}H_{15}N_2O_2W)Cl$ (522.5)

Ber.	C 43.66	H 2.89	N 5.36	W 35.18
Gef.	C 43.65	H 3.00	N 5.25	W 35.79

Die Molybdän- und Wolfram-Komplexe mit den ringssubstituierten Schiffschen Basen des Pyridin-carbaldehyds(2) können analog dargestellt werden.

Tab. 17. Spezifische Leitfähigkeiten Λ ($\text{cm}^2/\Omega \cdot \text{Mol}$) der Komplexe (8a-d), (9b,c), (10a-e), (11a-e), (12), (13), (22) und (23) ^{a)}

Verbindung	Λ			Verbindung	Λ	
	Lösungsmittel				Lösungsmittel	
	Aceton	Wasser	DMSO ^{b)}		Aceton	DMSO ^{b)}
(8a)	172.3	139.0	32.2	(10a)	153.2	31.9
(8b)	142.5	111.3	32.2	(10b)	136.8	31.1
(8c)	123.8	^{c)}	27.2	(10c)	165.8	29.5
(8d)	125.0	103.1	24.2	(10d)	158.0	29.0
				(10e)	168.2	31.3
				(11a)	155.0	30.6
(9b)	130.6	116.8	31.8	(11b)	154.9	30.4
(9c)	129.9	103.7	29.2	(11c)	161.3	29.8
				(11d)	159.8	30.2
				(11e)	169.8	30.6
zum Vergleich:				(12)	167.9	31.0
NH_4PF_6 :	179.5	113.8	35.3	(13)	167.5	31.2
				(22)	170.1	30.5
				(23)	170.0	30.6

^{a)} Temp. 25.0 °C; 50 Hz Klemmenfrequenz; gg. Lösungsmittel korrigiert; gemessen an ca. 10^{-4} m Lösungen.

^{b)} Dimethylsulfoxid.

^{c)} Probe zersetzt sich rasch.

Tab. 18a. Analytische Daten der Molybdän-Komplexe (10a-e),
(10j) und (12-21)

Verbindung	Summenformel	Mol.-Gew.	Analysenwerte			
			C	H	N	
(10a)	$C_{14}H_{13}N_2O_2Mo$	482.2	Ber.	34.87	2.72	5.81
			Gef.	35.15	2.82	5.62
(10b)	$C_{16}H_{17}N_2O_2Mo$	510.2	Ber.	37.67	3.86	5.49
			Gef.	37.79	3.38	5.69
(10c)	$C_{19}H_{21}N_2O_2Mo$	550.3	Ber.	41.47	3.85	5.09
			Gef.	41.68	3.68	4.81
(10d)	$C_{19}H_{15}N_2O_2Mo$	544.2	Ber.	41.93	2.78	5.15
			Gef.	42.19	2.80	5.17
(10e)	$C_{21}H_{19}N_2O_2Mo$	572.3	Ber.	44.07	3.34	4.89
			Gef.	44.32	3.55	4.96
(10j)	$C_{22}H_{21}N_2O_2Mo$	586.3	Ber.	45.07	3.61	4.78
			Gef.	45.19	3.76	4.70
(12)	$C_{21}H_{19}N_2O_2Mo$	572.3	Ber.	44.07	3.34	4.89
			Gef.	44.16	3.28	4.90
(13)	$C_{21}H_{19}N_2O_2Mo$	572.3	Ber.	44.07	3.34	4.89
			Gef.	44.32	3.19	5.07
(14)	$C_{22}H_{21}N_2O_2Mo$	586.3	Ber.	45.07	3.61	4.78
			Gef.	44.84	3.53	4.54
(15)	$C_{22}H_{21}N_2O_2Mo$	586.3	Ber.	45.07	3.61	4.78
			Gef.	45.19	3.73	4.56
(16)	$C_{22}H_{21}N_2O_2Mo$	586.3	Ber.	45.07	3.61	4.78
			Gef.	44.98	3.59	4.78
(17)	$C_{22}H_{21}N_2O_2Mo$	586.3	Ber.	45.07	3.61	4.78
			Gef.	45.01	3.54	4.89
(18)	$C_{23}H_{23}N_2O_2Mo$	600.4	Ber.	46.02	3.86	4.67
			Gef.	46.43	3.87	4.67
(19)	$C_{23}H_{23}N_2O_2Mo$	600.4	Ber.	46.02	3.86	4.67
			Gef.	46.47	4.14	4.75
(20)	$C_{25}H_{21}N_2O_2Mo$	622.4	Ber.	48.25	3.40	4.50
			Gef.	48.16	3.52	4.42
(21)	$C_{25}H_{21}N_2O_2Mo$	622.4	Ber.	48.25	3.40	4.50
			Gef.	48.10	3.45	4.52

Tab. 18b. Analytische Daten der Wolfram-Komplexe (11a-e)
und (22-27)

Verbindung	Summenformel	Mol.-Gew.	Analysenwerte				
			C	H	N	W ^{a)}	
(11a)	C ₁₄ H ₁₃ N ₂ O ₂ W)PF ₆	570.1	Ber.	29.50	2.29	4.91	32.25
			Gef.	29.43	2.14	4.68	32.83
(11b)	C ₁₆ H ₁₇ N ₂ O ₂ W)PF ₆	598.1	Ber.	32.13	2.87	4.68	
			Gef.	32.40	2.87	4.44	b)
(11c)	C ₁₉ H ₂₁ N ₂ O ₂ W)PF ₆	638.2	Ber.	35.76	3.32	4.39	28.81
			Gef.	35.72	3.37	4.28	28.94
(11d)	C ₁₉ H ₁₅ N ₂ O ₂ W)PF ₆	632.1	Ber.	36.10	2.39	4.43	29.09
			Gef.	36.28	2.39	4.17	29.04
(11e)	C ₂₁ H ₁₉ N ₂ O ₂ W)PF ₆	660.2	Ber.	38.20	2.90	4.24	
			Gef.	38.20	2.88	4.15	b)
(22)	C ₂₁ H ₁₉ N ₂ O ₂ W)PF ₆	660.2	Ber.	38.20	2.90	4.24	
			Gef.	38.22	2.89	4.02	b)
(23)	C ₂₁ H ₁₉ N ₂ O ₂ W)PF ₆	660.2	Ber.	38.20	2.90	4.24	
			Gef.	38.27	2.80	4.18	b)
(24)	C ₂₂ H ₂₁ N ₂ O ₂ W)PF ₆	674.2	Ber.	39.19	3.14	4.15	
			Gef.	39.24	3.17	4.16	b)
(25)	C ₂₂ H ₂₁ N ₂ O ₂ W)PF ₆	674.2	Ber.	39.19	3.14	4.15	
			Gef.	39.08	3.15	4.19	b)
(26)	C ₂₅ H ₂₁ N ₂ O ₂ W)PF ₆	710.3	Ber.	42.28	2.98	3.94	
			Gef.	42.10	2.99	3.95	b)
(27)	C ₂₅ H ₂₁ N ₂ O ₂ W)PF ₆	710.3	Ber.	42.28	2.98	3.94	
			Gef.	42.06	3.23	3.95	b)

a) Als WO₃.

b) Nicht bestimmt oder nicht stöchiometrisch zu WO₃ verbrannt.

4.3 ALLGEMEINE VORSCHRIFT ZUR DARSTELLUNG DER CYCLOPENTA-DIENYL-DICARBONYL-(PYRIDIN-CARBALDEHYD(2)-IMIN)-METALL-HEXAFLUOROPHOSPHATE

Die unter 4.2 dargestellten Chloride werden in 10 ml heißem Äthanol gelöst. Nach Filtration über eine G-3-Fritte wird die Lösung mit der zehnfachen Menge dest. Wasser versetzt. Anschließend gibt man unter kräftigem Rühren 2.12 g (13 mMol) festes Ammoniumhexafluorophosphat zu. Der sofort ausfallende flockige Niederschlag wird abfiltriert, zunächst gründlich mit dest. Wasser, anschließend mit Äther gewaschen und dann bei 65 °C i. Hochvakuum von noch anhaftenden Lösungsmittelresten befreit. Die Komplexe können aus Aceton/Methylenchlorid/Äthanol umkristallisiert werden.

4.4 DIASTEREOMERENTRENNUNG

5 mMol der unter 4.3 dargestellten Diastereomerenpaare werden in einem siedenden Gemisch aus 30 ml Aceton, 4.5 ml Methylenchlorid und 1.5 ml Äthanol gelöst. Diese Lösung wird nun langsam auf Raumtemperatur gekühlt. Für den Erfolg der Diastereomerentrennung ist von Bedeutung, daß sich hierbei bereits erste Kristallkeime bilden. Dann läßt man etwa 10 Stdn. bei -25 °C kristallisieren und kühlt anschließend auf -78 °C ab. Bei dieser Temperatur hält man das System ca. 2 Stdn. Diese Operation wiederholt man solange, bis sich der Drehwert der kristallinen Fraktion nicht mehr ändert, was in der Regel nach der fünften bis sechsten Kristallisation der Fall ist. Soweit möglich, überprüft man die optische Reinheit ¹H-NMR-spektroskopisch.

Zur Gewinnung der leichter löslichen Isomeren geht man von den Mutterlaugen der ersten Kristallisation aus. Diese werden nach derselben Methode fraktioniert kristallisiert, wobei jedesmal die überstehende Lösung eingengt wird und der erneuten Kristallisation unterworfen wird. Die Qualität der Trennung ist auch hier sehr vom Gelingen des ersten Kristallisations-schrittes abhängig.

Tab. 19a. Ausbeuten, Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte und Farben der Molybdän-Komplexe (10a-e) und (12-21)

Verbindung	Ausb. (%)	Schmp./Zers.p. (°C)	Farbe ^{a)}
		(Heizblock, unkorrigiert)	
(10a)	91	186 Zers.	zinnober
(10b)	86	209 Zers.	hellrot
(10c)	82	sintert ab 161	orange
(10d)	88	165 Zers.	blauviolett
(10e)	92	sintert ab 160	weinrot
(12)	7	sintert ab 168	weinrot
(13)	6	sintert ab 169	hellrot
(14)	8	sintert ab 184; Zers. 193-195	hellrot
(15)	6	121 Zers.	hellrot
(16)	11	98 Zers.	karminrot
(17)	14	187-189 Zers.	karminrot
(18)	10	133-135 Zers.	hellrot
(19)	12	=193 Zers.	hellrot
(20)	13	114-116 Schmp.	blauviolett
(21)	14	=208 Zers.	blauviolett

^{a)} (10a-e) und (12) als Pulver, gefällt; (13-21) in kristalliner Form.

Tab. 19b. Ausbeuten, Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte und
Farben der Wolfram-Komplexe (11a-e) und (22-27)

Verbindung	Ausb. (%)	Schmp./Zers.p. (°C)	Farbe ^{a)}
		(Heizblock, unkorrigiert)	
(11a)	88	182-183 Zers.	rotbraun
(11b)	93	204 Zers.	hellrot
(11c)	79	242-243 Zers.	zinnober
(11d)	91	176 Zers.	rotviolett
(11e)	84	233 Zers.	karminrot
(22)	9	257 Zers.	karminrot
(23)	11	sintert ab 244	rotviolett
(24)	15	112 Zers.	rotbraun
(25)	17	242 Zers.	rotbraun
(26)	9	sintert ab 220; 233-234 Zers.	blauviolett
(27)	16	184-186 Zers.	blauviolett

^{a)} (11a-e) und (23) als Pulver, gefällt; (22) und (24-27)
in kristalliner Form.

Tab. 20. $^1\text{H-NMR}$ -Parameter der freien Schiffischen Basen (5a,b,e) sowie der Komplexe (10a,b,e) und (11a,b,e):
 t -Werte ^a), Multiplizizitäten ^b) und Kopplungskonstanten ^c)

Verbindung	CH_3 ($^J\text{CH}_3, \text{H}^\alpha$)	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ($^J\text{CH}_3, \text{CH}$)	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	C_5H_5	$^m\text{H}_3$	$^m\text{H}_4$	$^m\text{H}_5$	$^m\text{H}_6$	H_a	Lösungs- mittel
					($^J\text{H}_3, \text{H}^4=^J\text{H}_5, \text{H}^4$) ($^J\text{H}^4, \text{H}^6$) ($^J\text{H}_5, \text{H}^6$)					
(5a)	26.47 (1.7-1.8)				1.88	2.25 (=8)	2.67 (=5)	1.32 (=2)	4 1.55	Aceton-d ₆
(5a)	26.50 (1.7)				1.60	2.23 (7.3)	2.65 (4.8)	1.32 (1.7)	4 1.58	DMF-d ₇
(5a)	26.53 (1.7)				d)	2.33	d)	1.30	4 1.52	Pyridin-d ₅
(10a)	25.67 (1.4)			13.95	1.42	1.68 (7.5-8)	2.30 (6)	0.45 (1.5)	4 1.08	Aceton-d ₆
(10a)	25.72 (1.4)			13.93	d)	d)	2.37	d)	d)	DMF-d ₇
(10a)	25.85 (1.3)			14.17	1.70	2.05 (=7.5)	d)	0.70 (1.5-2)	4 1.37	Pyridin-d ₅
(11a)	26.00			14.30	1.85	2.18 (=8)	d)	0.83 (=1.5)	4 1.47	Pyridin-d ₅
(5b)	28.23 (6.5)		75.85		1.32	1.72 (=8)	2.17 (=5.5)	0.77 (=2)	4 1.097	Aceton-d ₆
(5b)	28.78 (6.5)		76.45		1.85	2.38 (=8)	2.82 (=5.5)	1.33 (=2)	4 1.48	DMF-d ₇
(5b)	28.78 (6.5)		76.37		1.90	2.12 (=8)	2.62 (=5.5)	1.34 (=2)	4 1.34	Pyridin-d ₅
(10b) ^e)	28.40 (6.6)		75.25		1.56	1.81 (7.8)	2.44 (5.9)	0.66 (1.5)	4 1.097	Aceton-d ₆
(10b)	28.53 (6.5-7)		75.45		1.65	2.05	d)	0.73	4 1.01	Pyridin-d ₆
(10b)	28.58 (6.5)		75.10		13.87	d)	2.34 (5.5-6)	0.54	4 1.080	DMF-d ₇

(11b)	28.38 (6.5-7)	d)	13.80	1.38	1.78	2.45	0.40	10.75	Aceton-d ₆
(11b)	28.40 (6.5-7)	75.05	13.73	1.41	1.76 (=7.5)	2.41 (=6)	0.40 (1.5-2)	10.67	DMF-d ₇
(11b)	28.50 (=7)	75.20	13.95	1.62	2.12 (=8)	d) (=6)	0.57 (1.5-2)	10.85	Pyridin-d
(5e)	28.47 (=6.5)	75.38		1.84	2.43 (=8)	d)	1.40	11.30	Aceton-d
(5e)	28.43 (6.4)	75.43		d)	d)	d)	d)	11.50	Nitrobenzol
(10e)	d)		14.00	d)	d)	d)	0.58	10.80	Aceton-d ₆
(10e)	27.88		14.35	1.40	d)	d)	0.52	10.70	Nitrobenzol-d ₅
(11e)	27.95 (=7)		14.15	1.28	1.75	d)	d)	10.47	Aceton-d ₆
(11e)	28.23	d)	14.47	d)	d)	d)	0.63	10.82	Nitrobenzol-d ₅

a) τ -Werte in ppm bzgl. i-TMS.

b) Hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten; m= Multipllett.

c) Werte in Klammern; J in Hertz.

d) Zuordnung infolge Überlagerung durch andere Signale nicht möglich oder unsicher.

e) Gerät VARIAN-XL-100.

Tab. 21. Infrarot-Spektren ($1/\text{cm}$) der Molybdän- und Wolfram-Komplexe (Ia-e) bzw. (IIa-e) sowie der Cyclopentadienyl-tetracarboxyl-molybdän- und -wolfram-Kationen (vgl. Text) ^{a)}

Verbindung	ν_{CO} -Frequenzen	ν_{CN} -Frequenzen	C_5H_5 -Metall-Frequenzen
(10a)	1983 vs	1916 vs	1612 m
(10b)	1985 vs	1902 vs	1611 m
(10c)	1972 vs	1888 vs	1614 m, sh
	1960 vs	1878 s	
(10c) ^{c)}	1987 vs	1912 s	
(10d)	1993 vs	1906 vs	1606 m
(10e)	1979 vs	1907 s	1612 w, sh
(1) ^{b)}	2128 s	2041 vs	3106 m
		1980 m	
(11a)	1974 vs	1903 vs	1611 m
(11b)	1976 vs	1888 vs	1611 m
(11c)	1958 vs	1872 vs	1613 m
	1949 vs	1862 s	
(11c) ^{c)}	1974 vs	1898 vs	
(11d)	1983 vs	1895 vs	1611 m
(11e)	1967 vs,	1893 vs	1609 m
	sh		
(11) ^{b)}	2128 s	2028 vs	3115 m
		1965 m	
			3118 m, br
			2933
			3108 m
			2930 w
			3116 m
			1426 m
			1427 w, br
			1108 vw
			1426 ^{sh}
			1427 m
			1109 m
			1012 m
			1422 m
			2923 m
			3108 m
			2929 w
			1420 m
			1421 m
			1109 m
			1424 m
			1418 m
			1005vw
			1109 m
			1011 m

^{a)} Aufgenommen in KBr; br= breite Bandenform; sh= Schulter.

^{b)} (I) = Cyclopentadienyl-tetracarboxyl-molybdän-hexafluorophosphat ⁶⁵⁾;
(II) = Cyclopentadienyl-tetracarboxyl-wolfram-hexafluorophosphat ⁶⁵⁾.

^{c)} In Aceton-Lösung.

Tab. 22. ν_{CO^-} und ν_{CN^-} -Frequenzen ($1/cm$) der Komplexe (10j), (12-21) und (22-27)^{a)}

Verbindung	ν_{CO^-} -Frequenzen	ν_{CN^-} -Frequenzen
(10j)	1975 vs 1897 vs	1602 m
(12)	1981 vs 1909 vs	1611 m, sh
(13)	1981 vs 1910 vs	1614 m
(14)	1981 vs 1908 vs	1618 m
(15)	1980 vs 1907 vs	1620 m o. 1602 w
(16)	1971 vs 1895 s	1612 w, sh
(17)	1974 vs 1905 s 1878 m	1616 w
(18)	1976 vs 1905 s-vs 1874 m	b)
(19)	1976 vs 1904 vs 1874 m	b)
(20)	1982 vs 1912 vs 1970 vs	b)
(21)	1983 vs 1912 vs 1971 vs	1612 m
(22)	1967 vs 1894 vs	1608 m
(23)	1966 vs 1893 vs	1609 m
(24)	1960 vs 1878 s	1612 w
(25)	1964 vs 1893 m-s 1861 w-m	1611 w
(26)	1975 vs 1903 vs 1963 vs	1602 m
(27)	1975 vs 1904 vs 1963 vs	b)

^{a)} Aufgenommen in KBr; sh= Schulter.

^{b)} Nicht eindeutig erkennbar bzw. zuzuordnen.

Tab. 23. Maxima ν (nm) und Intensitäten ϵ ($\text{l}/\text{Mol}\cdot\text{cm}$) der Absorptionsbanden in den Elektronenspektren der Komplexe (10a-e), (11a-e), (12-21) und (22-27) (in Aceton)

Verbindung	ν_1	ϵ_1	$\nu_2^a)$		
			(Schulter)		
	ν_3	ϵ_3			
(10a)	520	6930	452	360	1600
(10b)	525	7200	454	355	1460
(10c)	523	6680	447	360	1445
(10d)	543	7050	—	—	—
(10e)	530	6650	455	360	1460
(11a)	535	8710	464	370	1745
(11b)	538	8610	465	370	1725
(11c)	524	8430	458	361	1650
(11d)	555	8600	—	—	—
(11e)	544	8380	470	374	1580
(12)	528	6990	457	363	1510
(13)	533	6890	473	363	1520
(14)	528	6250	470	355	1515
(15)	525	6380	470	355	1520
(16)	520	8050	470	350	1560
(17)	525	7760	470	345	1540
(18)	525	6340	472	—	—
(19)	522	6250	473	—	—
(20)	582	7115	510	—	—
(21)	579	7010	505	—	—
(22)	542	8380	470	372	1590
(23)	548	8650	474	372	1510
(24)	545	6800	475	358	1600
(25)	550	6680	485	362	1530
(26)	594	7105	519	365	b)
(27)	590	7100	516	365	b)

a) $\epsilon_2 = 0.4 - 0.8 \epsilon_1$.

b) Intensität nimmt sehr schnell ab.

Die Ausbeuten der optisch reinen Diastereomeren sind in den Tab. 19a und 19b angegeben und beziehen sich auf die Menge des jeweils eingesetzten Diastereomerengemisches.

4.5 DARSTELLUNG VON CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL-*s*-(α -METHYL-*N*-(PYRIDYL(2)-ACETYL)-BENZYLAMIN)-MOLYBDÄN-HEXAFLUOROPHOSPHAT

2.79 g (10 mMol) Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonyl-chlorid ³¹) und 2.24 g (10 mMol) *s*- α -Methyl-*N*-(pyridyl(2)-acetyl)-benzylamin werden in 150 ml Benzol gelöst und 10 Stdn. am Rückfluß gekocht. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab und nimmt den öligen Rückstand in 150 ml Äther auf. Nach dem Abkühlen des Systems auf -35 °C, Dekantieren des in Äther gelösten nicht umgesetzten Liganden und Trocknen des zurückbleibenden Pulvers i. Wasserstrahlvakuum wird das Chlorid auf einer G-4-Fritte mehrmals mit eisgekühltem Äther gewaschen. Die Verbindung wird dann mit 5 ml heißem Methanol gelöst, durch die Fritte filtriert und anschließend mit der zehnfachen Menge dest. Wasser versetzt. Die Fällung wird mit 2.12 g (13 mMol) Ammoniumhexafluorophosphat durchgeführt, das portionsweise zugegeben wird, um eine Verklumpung des ausfallenden Produkts zu vermeiden. Der gefällte Komplex kann nach Filtration, Waschen mit Wasser und eisgekühltem Äther sowie Trocknen i. Hochvakuum aus Methylenchlorid umkristallisiert werden. - Der Komplex ist in *n*-Hexan, Toluol und Äther nicht löslich, aber gut löslich in Methylenchlorid, Aceton und Tetrahydrofuran.

4.6 DARSTELLUNG VON CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL-*s*-(α -METHYL-*N*-(PYRIDYL(2)-METHYLEN)-BENZYLAMIN)-VANADIN

1.00 g (4.39 mMol) Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl *) und 0.95 g (4.52 mMol) *s*- α -Methyl-*N*-(pyridyl(2)-methylen)-

*) Präparat der Firma Pressure Chemical Company.

benzylamin werden in 60 ml Benzol gelöst und bei Raumtemperatur solange bestrahlt *), bis sich in einer mit der Apparatur verbundenen Gasbürette etwa 95 ml Kohlenmonoxid gesammelt haben. Dann wird das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvakuum abgezogen, das zurückbleibende Öl in 5 ml Benzol aufgenommen und an einer wassergekühlten und vor Licht geschützten Kieselgel-Säule **) (l= 110 cm; Ø= 1.8 cm) chromatographiert. Bei Elution mit Benzol wandert als erste, rotbraune Zone unumgesetztes Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl; ihm folgt das Reaktionsprodukt als tiefblaue Zone, deren stark luftempfindliches Eluat i. Wasserstrahlvakuum eingeeengt wird. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan erhält man 67 mg (4 % d.Th.) blauschwarze Kristallplättchen, die i. Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet werden. Die Verbindung zersetzt sich auch im festen Zustand bei Luftzutritt allmählich, wobei sich ihre Farbe nach Braun verändert. Auch beim Versuch, ein Massenspektrum aufzunehmen, zersetzte sich der Komplex. — IR (KBr): ν_{CO} : 1901 vs und 1834 vs; ν_{CN} : 1612 m.

$C_{21}H_{19}N_2O_2V$ (382.3)

Ber. C 65.97 H 5.01 N 7.33

Gef. C 65.63 H 4.98 N 7.15

Mol.-Gew. 394 (Osmometrisch in Benzol)

4.7 DARSTELLUNG UND DIASTEREOMERENTRENNUNG VON CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL-*s*-(α -METHYL-*n*-(PYRROLYLATO(2)-METHYLEN)-BENZYLAMIN)-MOLYBDÄN

2.81 g (10 mMol) Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonylchlorid ³¹⁾ und 2.21 g (10 mMol) des Natriumsalzes (29) der Schiff-schen Base aus Pyrrol-carbaldehyd(2) und *s*-(-)- α -Methylbenzyl-

*) Hochdruckbrenner HPK 125 Watt, BA 15 D, der Firma Philips.

**) Kieselgel 60 (Korngröße 0.063-0.200 mm), stickstoffgesättigt, der Firma E. Merck, Darmstadt.

amin (vgl. 4.1.4) werden in 300 ml Äther gelöst und 10 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend zieht man das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvakuum ab. Das zurückbleibende Öl ver- rührt man mit 30 ml Benzol und filtriert die Suspension durch eine G-4-Fritte von entstandenem Natriumchlorid, unumgesetztem Natriumsalz der Schiffschen Base und unlöslichen Zersetzung- produkten ab. Die tiefrote Lösung engt man auf ca. ein Drittel ihres Volumens ein und trägt sie auf eine mit Kieselgel */Benzol beschickte wassergekühlte Chromatographiesäule auf (l= 110 cm; \varnothing = 2.8 cm). Bei Elution mit Benzol wandern zwei deut- lich voneinander getrennte Zonen, während die Zersetzungspro- dukte am Säulenkopf zurückbleiben.

Aus der *ersten Zone* gewinnt man 295 mg (12 % d.Th. bzgl. (6)) einer karminroten, optisch *inaktiven* Substanz vom Zers.p. 214-217 °C. Ihr IR-Spektrum (KBr) weist im Carbonylbereich drei intensive Banden bei 1950/cm, 1920/cm und 1890/cm auf. Diese Daten sowie die Elementaranalyse weisen die Verbindung als $(C_5H_5Mo(CO)_3)_2$ aus ^{137,138}.

$C_{16}H_{10}O_6Mo_2$ (490.1)

Ber.	C 39.52	H 2.02	
Gef.	C 39.21	H 2.06	N 0.00

Die *zweite Zone* besteht aus einer konzentriert wandernden, tiefroten Fraktion, der sich eine langgezogene, orangegelbe Fraktion anschließt. - Der 1. Teil der zweiten Zone enthält das bei 579 nm (-)-drehende Diastereomere in starker Anreiche- rung: $(\alpha)_D^{25} = -860^\circ$ (in Aceton); laut ¹H-NMR-Spektrum liegen daneben noch ca. 10 % des (+)-drehenden Diastereomeren vor. Mischschmp. 96-98 °.

Die *Reingewinnung der (-)-drehenden Verbindung* gelingt durch wiederholte Säulenchromatographie an Kieselgel *) (l= 110 cm;

*) Kieselgel 60 (Korngröße 0.063-0.200 mm), stickstoffgesättigt, der Firma E.Merck, Darmstadt.

Tab. 24. ¹H-NMR-Spektren der Schiffischen Base (28) und ihrer Molybdän-Komplexe (30a) und (30b):
 τ-Werte ^a), Multiplizitäten ^b), Intensitäten ^c) und Kopplungskonstanten

Verbindung	τ _{CH₃}	τ _{CH}	τ _{C₆H₅}	τ _{C₅H₅}	τ _{H^a}	τ _{H¹} (=τ _{N-H})	τ _{H₃}	τ _{H⁴}	τ _{H⁵}
(28)	28.53 (3)	45.55 (1)	ca. ^m 2.7 (5)	—	11.82 (1)	-0.5 (1) (br)	43.52 (1)	43.87 (1)	^m 3.17 (1)
	(J _{CH₃,H} = 6.5 Hz)								
1	(30a) ^d	28.21 (3)	^e	^m 2.54(5)	14.78 (1)	—	43.11 (1)	43.74 (1)	^m 2.7 (1)
0		(J _{CH₃,H} = 7.0 Hz)		(5)					
1	(30b) ^d	28.18 (3)	^e	^m 2.63(5)	14.46 (5)	—	43.12 (1)	43.72 (1)	^e
		(J _{CH₃,H} = 7.0 Hz)							

- ^a) τ-Werte in ppm, TMS als interner Standard.
^b) Hochgestellte Ziffern vor den τ-Werten; ^m = Multipliziert.
^c) Zahlenwerte in Klammern; br = breite Signalform.
^d) Gerät VARIAN-XL-100.
^e) Resonanzlage infolge Überlagerung durch andere Signale nicht exakt zu ermitteln.

$\phi = 1.8$ cm) mit Benzol als Laufmittel. Dabei wird jeweils die Frontzone aufgefangen. Nach Abziehen des Lösungsmittels, mehrmaligem Behandeln des Rückstandes mit Äther und Trocknen i. Hochvakuum bei 40 °C erhält man das optisch reine, bei 579 nm (-)-drehende Diastereomere als mikrokristalline, orangefarbene Verbindung vom Schmp. 101 °C. Ausb. 663 mg (16 % d.Th. bzgl. (6)). - UV (Aceton): $\nu_1 = 414$ nm ($\epsilon_1 = 2790$ l/Mol·cm); $\nu_2 = 337$ nm ($\epsilon_2 = 7010$ l/Mol·cm).

$C_{20}H_{18}N_2O_2Mo$ (414.3)

Ber. C 57.98 H 4.38 N 6.76

Gef. C 58.36 H 4.38 N 6.76

Mol.-Gew. 413 (Osmometrisch in Benzol)

Zur Reingewinnung des schwerer löslichen, bei 579 nm (+)-drehenden Diastereomeren chromatographiert man die sich den Fraktionen des leichter löslichen (-)-drehenden Diastereomeren anschließenden orangefarbenen Zonen gemeinsam an Kieselgel *)/Benzol ($l = 110$ cm; $\phi = 1.8$ cm), wobei die an der Front laufende, kurze, hellrote Zone verworfen wird. Das nach Abziehen des Lösungsmittels anfallende hellorange Pulver wird aus einem Aceton/Äther-Gemisch (3:1) durch langsames Abkühlen auf -35 °C umkristallisiert. Die tiefroten, rautenförmigen Kristalle, die aufgrund ihres 1H -NMR-Spektrums reines (+)-Isomer sind, zerfallen ab ca. 178 °C allmählich und schmelzen bei 195-198 °C unter vollständiger Zersetzung zusammen. Ausb. 495 mg (12 % d.Th. bzgl. (6)). - UV (Aceton): $\nu_1 = 415$ nm ($\epsilon_1 = 3070$ l/Mol·cm); $\nu_2 = 329$ nm ($\epsilon_2 = 7400$ l/Mol·cm).

$C_{20}H_{18}N_2O_2Mo$ (414.3)

Ber. C 57.98 H 4.38 N 6.76

Gef. C 58.21 H 4.62 N 6.81

Mol.-Gew. 418 (Osmometrisch in Benzol)

*) Kieselgel 60 (Korngröße 0.063-0.200 mm), stickstoffgesättigt, der Firma E.Merck, Darmstadt.

4.8 DURCHFÜHRUNG DER KINETISCHEN MESSUNGEN

Die kinetischen Messungen wurden in stickstoffgesättigten, nachgetrockneten UVASOLEN der Firma E. Merck, Darmstadt, mit einem Polarimeter Modell 141 M der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Die Aufzeichnung der kinetischen Kurven erfolgte mit einem angeschlossenen Kompensationsschreiber Perkin Elmer 165 bei einer Eingangsspannung von 1 bis 2 mV. Die gemessenen maximalen Drehwinkel (Anfangsdrehwerte) betragen 0.15 bis 0.40 ° bei den Pyridin-Komplexen und annähernd 0.50° bei den Pyrrol-Verbindungen. Alle Messungen wurden in Quarzküvetten der Schichtdicke 1.00 cm durchgeführt, die mithilfe eines Haake-Thermostaten Modell R 20 (Wasserfüllung) auf konstanter Temperatur gehalten wurden. Die kontinuierliche Temperaturkontrolle wurde unter Verwendung eines 100-k Ω -NTC-Widerstandes als Element einer Poggendorf-Schaltung durchgeführt. Sie zeigte, daß die Abweichungen Δt während der Messungen höchstens ± 0.05 °C betragen. Der Fehler in t kann somit ebenso wie die Polarimetergenauigkeit $\Delta \alpha = \pm 0.002^\circ$ in den Ausgleichsrechnungen vernachlässigt werden.

4.8.1 KOMPLEXE DER PYRIDIN-REIHE

Von den meisten untersuchten Diastereomeren wurde bei jeder angegebenen Temperatur dreimal das Zeitverhalten des Drehwerts vermessen; die gefundenen Einzelwerte von k weichen voneinander um maximal ± 3 % ab. Stimmen die drei ermittelten Werte eines Diastereomeren sehr gut (< 1 %) überein, so wurde bei dem zugehörigen Diastereomeren nur *eine* Vergleichsmessung durchgeführt. Die Konzentrationen der vermessenen Proben lagen außer bei der Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit im Bereich zwischen 0.7 und 1.2 mg/ml. Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten konnte bei Verwendung von Dimethylformamid *) als Lösungsmittel der Bereich zwischen 55 und 95 °C gewählt werden; der niedrigere Siedepunkt von Ace-

*) Dimethylformamid ist unter Ausschluß von Tageslicht aufzubewahren, da es sich sonst allmählich zersetzt ¹³⁹⁾.

Tab. 25. Analysenwerte der Epimerisierungsprodukte

Epimerisierte Verbindung	Temp. der Epi- merisierung (°C)	Analysenwerte
(13)	80	Ber. 44.07 3.34 4.89 Gef. 44.06 3.29 4.94
(15)	90	Ber. 45.07 3.61 4.78 Gef. 44.41 3.56 4.90
(17)	90	Ber. 45.07 3.61 4.78 Gef. 44.94 3.57
(17)	110	Ber. 45.07 3.61 4.78 Gef. 45.30 3.77 4.85
(19)	95	Ber. 46.02 3.86 4.67 Gef. 46.44 3.88 4.65
(20)	100	Ber. 48.25 3.40 4.50 Gef. 48.07 3.53 4.60
(22)	80	Ber. 38.20 2.90 4.24 Gef. 38.25 3.00
(25)	80	Ber. 39.19 3.14 4.15 Gef. 39.16 3.17 4.06
(27)	80	Ber. 42.28 2.98 3.94 Gef. 42.60 3.04 4.03

tonitril erlaubte allerdings nur Messungen bis 80 °C. Die Messungen wurden bei $\lambda = 365 \text{ nm}$ durchgeführt.

4.8.2 KOMPLEXE DER PYRROL-REIHE

Die Abnahme der spezifischen Drehwerte der Komplexe mit der Schiffschen Base aus Pyrrol-carbaldehyd(2) und *S*-(-)- α -Methylbenzylamin als Chelatliganden wurde im Temperaturintervall $85.0 < t < 95.0 \text{ }^\circ\text{C}$ in 2.5° -Schritten in Toluol und in Dimethylformamid als Lösungsmittel je dreimal bei $\lambda = 579 \text{ nm}$ vermessen. Optimale Konzentrationen sind für Toluol 4.5 mg/ml und für Dimethylformamid 5.0 mg/ml.

Tab. 26a. Arrhenius-Aktivierungsenergien für die Epimerisierung der Molybdän-Komplexe (12-21) in Dimethylformamid

Verbindung	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)
E_A (kcal/Mol)	25.8	25.8	26.4	26.3	30.9	31.0	31.0	31.0	27.5	27.2
	± 0.1	± 0.1	± 0.4	± 0.4	± 0.4	± 0.4	± 0.6	± 0.6	± 0.5	± 0.5

Tab. 26b. Arrhenius-Aktivierungsenergien für die Epimerisierung der Wolfram-Komplexe (22-27) in Dimethylformamid

Verbindung	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)
E_A (kcal/Mol)	24.2	24.2	28.2	28.3	28.3	28.1
	± 0.2	± 0.2	± 0.4	± 0.4	± 0.5	± 0.5

4.9 VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG ENANTIOMERER KOMPLEXE

4.9.1 DARSTELLUNG VON SILBER-(3-BROMCAMPHER-10-SULFONAT)

3.72 g (11 mMol) 3-Bromcampher-10-sulfonsäure-Sesquihydrat *) werden in 150 ml dest. Wasser gelöst und mit ca. 1.5 g frisch bereitetem Silberoxid ¹⁴⁰) versetzt. Die Suspension rührt man eine Stunde bei 45 °C und trennt anschließend nicht verbrauchtes Silberoxid durch ein feines Filter ab. Der beim Abziehen des Wassers erhaltene Rückstand wird mehrmals mit je 30 ml Wasser gewaschen. Das neutral reagierende Filtrat wird in einem Meßkolben auf 250 ml verdünnt. Der Titer wird durch Titration mit ¹/_{100n} NH₄SCN gegen Fe³⁺ als Indikator überprüft. Ausb. quantitativ (44 mMol Ag⁺/l).

4.9.2 DARSTELLUNG VON CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL-S-(α -METHYL-N-(PYRIDYL(2)-METHYLEN)-ÄTHYLAMIN)-MOLYBDÄN-(3-BROMCAMPHER-10-SULFONAT)

4.0 g (10 mMol) Cyclopentadienyl-dicarbonyl-s-(α -methyl-n-(pyridyl(2)-methylen)-äthylamin)-molybdän-chlorid (8b) werden in der wäßrigen Lösung von 11 mMol des Silbersalzes der 3-Bromcampher-10-sulfonsäure (vgl. 4.9.1) gelöst (Gesamtvolumen ca. 350 ml) und unter Ausschluß von Tageslicht 2 Stdn. bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur werden das bei der Reaktion entstandene Silberchlorid und die schwerlöslichen Zersetzungsprodukte mittels einer G-4-Fritte abgetrennt. Das Filtrat dampft man i. Wasserstrahlvakuum bei 40 °C ein und trocknet den Rückstand i. Hochvakuum. Das Rohprodukt nimmt man nun in 50 ml Äthanol auf und filtriert das darin unlösliche, nicht umgesetzte Silbersalz der 3-Bromcampher-10-sulfonsäure über eine G-4-Fritte ab. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand durch 24stdg. Extraktion mit Äther und anschließende Umkristallisation aus Aceton/Methylenchlorid

*) Präparat der Firma E.Merck, Darmstadt; Schmp. 115-117 °C;
(α)_D²⁰ = + 89.1 ° (in Wasser, c = 5; als Sesquihydrat).

(1:1) gereinigt. Der Komplex ist in Methylenchlorid und Aceton sowie in Äthanol sehr gut löslich. Ausb. 5.81 g (86 % d. Th.). Plättchenförmige Kristalle. Schmp. 170-171 °C (Zers. ab etwa 166 °C). - IR (KBr): ν_{CO} : 1982, 1974 und 1908/ cm vs (Kristallaufspaltung); ν_{CN} : 1606 m. - UV (Aceton): $\nu_1 = 523$ nm ($\epsilon_1 = 7030$ l/Mol·cm); Schulter ca. 460 nm; schwache Bande bei $\nu_2 = 360$ nm. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; *i-TMS*): $\tau_{\text{C}_5\text{H}_5}$: 4.23 (Singulett; Int. 5); $\tau_{\text{C}_3\text{H}_7}$: 8.43 (Dublett; Int. 6); $\tau_{\text{CH}_3, \text{Anion}}$: 8.70 bzw. 9.03 (Singulett; Int. jeweils 3). - *Spezifische Drehwerte* (α) $_{\lambda}^{20}$: 336 nm: +879°; 365 nm: +323° (0.9 mg/ml; in Methylenchlorid).

$\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{BrN}_2\text{O}_6\text{SMo}$ (675.4)

Ber.	C 46.24	H 4.63	N 4.15
Gef.	C 46.32	H 4.66	N 4.13

4.9.3 DARSTELLUNG VON CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL-(8-HYDROXYCHINOLINATO)-WOLFRAM

3.68 g (10 mMol) Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-chlorid³⁰⁾ und 2.90 g (20 mMol) 8-Hydroxychinolin werden in 200 ml Benzol gelöst und 3 Stdn. am Rückfluß gekocht. Beim Erreichen der Siedetemperatur setzt unter Farbvertiefung nach Violett starke Gasentwicklung ein. Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung entfernt man das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvakuum. Den Rückstand nimmt man in 5 ml Methylenchlorid auf und chromatographiert an einer mit Aluminiumoxid *) gefüllten wassergekühlten Säule (l = 2 m; $\varnothing = 3$ cm) mit Benzol als Laufmittel. Auf die vorauslaufende, 8-Hydroxychinolin enthaltende gelbe Zone folgt eine rote Zone, die aus massenspektroskopisch identifiziertem $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$ besteht. Nach der dritten, braunen Zone geringer Intensität wird die letzte, violett laufende Zone eluiert, die den gewünschten Komplex enthält. Zu seiner Iso-

*) Aluminiumoxid W 200 neutral (4 % Wasser - Akt. II), stickstoffgesättigt, der Firma M.Woelm, Eschwege.

lierung entfernt man das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvakuum und wäscht die zurückbleibenden Kristalle mehrmals mit wenig kaltem Äther bei -78°C . Nach dem Trocknen i. Hochvakuum bei 50°C sind die stahlblauen Kristalle analysenrein. Schmp. $167-169^{\circ}\text{C}$ (Zers.). Ausb. 180 mg (4 % d.Th. bzgl. (7)). Die Substanz ist gut löslich in Benzol und Methylenchlorid und unlöslich in Hexan. - UV (CHCl_3): $\nu_1 = 525\text{ nm}$ (Hauptbande); $\nu_2 = 365\text{ nm}$ (ϵ -Werte können nicht angegeben werden, da sich die gelösten Proben rasch zersetzen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{W}$ (449.1)

Ber. C 42.79 H 2.47 N 3.12

Gef. C 42.78 H 2.52 N 3.27

Mol.-Gew. 449 (Massenspektroskopisch bzgl. ^{186}W)

4.9.4 DARSTELLUNG VON CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL-(7-CARBONSÄURE-8-HYDROXYCHINOLINATO)-MOLYBDÄN

2.82 g (10 mMol) Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonyl-chlorid³¹⁾ und 4.14 g (20 mMol) 7-Carbonsäure-8-Hydroxychinolin-Monohydrat^{*}) werden in 300 ml Tetrahydrofuran suspendiert und 15 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvakuum wird das Rohprodukt auf einer G-4-Fritte durch Waschen mit Benzol und Äther von unumgesetzten Ausgangsmaterialien befreit. Dann chromatographiert man den Rückstand an einer mit Kieselgel^{**}/Methylenchlorid beschickten wassergekühlten Säule ($l = 20\text{ cm}$; $\phi = 2\text{ cm}$). Als Laufmittel wählt man ebenfalls Methylenchlorid. Das Eluat der langsam laufenden roten Zone wird i. Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand aus einem Methylenchlorid/Aceton-Gemisch (ca. 1:1) umkristalli-

^{*}) Präparat der Firma EGA-Chemie Keppler & Reif, Steinheim.
^{**}) Kieselgel 60 (Korngröße 0.063-0.200 mm), bei 150°C ausgeheizt und anschließend stickstoffgesättigt; Firma E. Merck, Darmstadt.

siert. Man erhält den Komplex in Form tiefroter, feiner Kristallnadeln vom Zersp. 185 °C. Ausb. 1.70 g (42 % d.Th.). - UV (CHCl₃): $\nu_1 = 492$ nm (Hauptbande); $\nu_2 = 383$ nm (ϵ -Werte können nicht angegeben werden, da sich die gelösten Proben rasch zersetzen). - IR (KBr): $\nu_{CO} : 1955$ vs und 1845 vs; $\nu_{COOH} : 1715$ vs.

C₁₇H₁₁NO₅Mo (405.2)

Ber. C 50.39 H 2.74 N 3.46

Gef. C 50.33 H 2.71 N 3.50

Mol.-Gew. 407 (Massenspektroskopisch bzgl. ⁹⁸Mo)

4.10 ALLGEMEINE VORSCHRIFT ZUR DARSTELLUNG DER TETRACARBONYL-(PYRIDIN-CARBALDEHYD(2)-IMIN)-METALL(O)-KOMPLEXE

10 mMol der Hexacarbonyle von Chrom, Molybdän bzw. Wolfram und 10 mMol der entsprechenden Schiffschen Base des Pyridin-carbaldehyds(2) werden in 60 ml Benzol gelöst und in einer Tauchlampenapparatur mit Innenkühlung bis zur Abspaltung von 200 % Kohlenmonoxid der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht *) ausgesetzt. Die undurchsichtige karminrot bis tiefviolett gefärbte Lösung wird i. Wasserstrahlvakuum eingengt. Der harte, krustige Rückstand wird dreimal aus Äther/n-Hexan umgefällt, dann in einem siedenden Gemisch aus Äthanol/Methylenchlorid (5:1) gelöst und durch langsames Abkühlen auf -35 °C zur Kristallisation gebracht. Analysenrein erhält man die Verbindungen, wenn man sie an einer mit Aluminiumoxid **/Benzol beschickten wassergekühlten Chromatographiesäule reinigt und anschließend aus Äthanol/Methylenchlorid umkristallisiert. 24stdg. Trocknen i. Hochvakuum bei 50-65 °C ist notwendig, da die Verbindungen hartnäckig Lösungsmittel festhalten.

*) Hochdruckbrenner HPK 125 Watt, BA 15 D der Fa. Philips.

***) Aluminiumoxid W 200 neutral (4 % Wasser - Akt. II), stickstoffgesättigt, der Firma M.Woelm, Eschwege.

Tab. 27. Analytische Daten der Tetracarbonyl-(pyridin-carbaldehyd(2)-imin)-metall(O)-Komplexe (40-42)

Verbindung	Summenformel	Mol.-Gew.	Analysenwerte			
			C	H	N	M ^{c)}
(40a)	C ₁₁ H ₈ N ₂ O ₄ Cr	Ber. 284.2	Ber. 46.49	2.84	9.86	18.30
		Gef. 284 (a)	Gef. 46.63	2.93	9.82	17.83
(40b)	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₄ Cr	Ber. 312.2	Ber. 50.01	3.87	8.97	16.65
		Gef. 310 (a)	Gef. 50.16	4.05	9.08	16.32
(40c)	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄ Cr	Ber. 352.3	Ber. 54.55	4.58	7.95	14.76
		Gef. 360 (a)	Gef. 54.61	4.68	8.08	15.13
(40d)	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₄ Cr	Ber. 346.3	Ber. 55.50	2.91	8.09	15.02
		Gef. 347 (a)	Gef. 55.69	3.01	8.03	15.09
(40e)	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₄ Cr	Ber. 374.0	Ber. 57.76	3.77	7.48	13.89
		Gef. 375 (b)	Gef. 57.76	4.12	7.49	13.70
(41a)	C ₁₁ H ₈ N ₂ O ₄ Mo	Ber. 328.1	Ber. 40.26	2.46	8.54	
		Gef. 337 (a)	Gef. 40.32	2.37	8.60	
(41b)	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₄ Mo	Ber. 356.2	Ber. 43.85	3.40	7.86	
		Gef. 359 (a)	Gef. 44.14	3.50	7.78	
(41d)	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₄ Mo	Ber. 390.2	Ber. 49.25	2.58	7.18	
		Gef. 398 (a)	Gef. 49.42	2.69	6.90	
(41e)	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₄ Mo	Ber. 418.3	Ber. 51.69	3.37	6.70	
		Gef. 433 (b)	Gef. 51.95	3.34	6.72	
(41k)	C ₁₀ H ₆ N ₂ O ₅ Mo	Ber. 330.1	Ber. 36.38	1.83	8.49	
		Gef. 337 (a)	Gef. 36.65	1.88	8.54	
(42a)	C ₁₁ H ₈ N ₂ O ₄ W	Ber. 416.0	Ber. 31.76	1.94	6.73	
		Gef. 417 (a)	Gef. 31.99	2.02	6.82	
(42b)	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₄ W	Ber. 444.1	Ber. 35.16	2.72	6.31	
		Gef. 445 (a)	Gef. 35.42	2.83	6.27	
(42d)	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₄ W	Ber. 478.1	Ber. 40.17	2.19	5.86	
		Gef. 492 (a)	Gef. 40.24	2.48	5.91	
(42e)	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₄ W	Ber. 506.2	Ber. 43.41	2.79	5.53	36.32
		Gef. 522 (b)	Gef. 43.37	3.04	5.44	36.22

a) Osmometrisch in Benzol.

b) Osmometrisch in Chloroform.

c) Als Cr₂O₃ bzw. WO₃.

Tab. 28. Ausbeuten und Eigenschaften der Tetracarbonyl-(pyridin-carbaldehyd(2)-imin)-metall(O)-Komplexe (40-42)

Verbindung	Ausb. (%) ^{a)}	Schmp. (°C) ^{b)}	Eigenfarbe	Metallglanz
(40a)	96	126-127	pechscharz	stahlblau
(40b)	93	121	olivgrün	grün
(40c)	97	275 (Zers.)	blauscharz	stahlblau
(40d)	87	261 (Zers.)	goldbraun	bronze
(40e)	92	121	rostfarben	grün
(41a)	89	128	karminrot	grün
(41b)	90	135	rostfarben	grün
(41d)	96	152 (Zers.)	braunrot	bronze
(41k)	84	158 (Zers.)	blaugrün	grün
(41e)	94	99-100	rotbraun	grün
(42a)	98	164	goldbraun	gold
(42b)	83	154	smaragdgrün	grün
(42d)	91	174 (Zers.)	olivgrün	grün
(42e)	89	127	olivgrün	grün

^{a)} Bezogen auf die Hexacarbonyle (37-39).

^{b)} Heizblock; Werte unkorrigiert.

Tab. 29. Massenspektren der Tetracarboxyl-(pyridin-carbaldehyd(2)-imin)-metall(O)-Komplexe (40-42)^{a, b}

Verbindung	m/e -Werte: $(M)^+$	$(M)^+-CO$	$(M)^+-2CO$	$(M)^+-3CO$	$(M)^+-4CO$	$(M^*)^+-31$	$(M^*)^+-R$	$(M-NC_5H_4)^+$	M^+
	rel. Int. (%)			$(=3(M^*)^+)$					
(40a)	284 20	256 2	228 2	200 18	172 100	157 10	130 41	52 37	
(40b)	312 10	284 1	256 1	200 10	200 100	157 12	—	52 33	
(40c)	352 15	—	—	268 19	240 100	157 14	130 43	52 46	
(40d)	346 18	318 1	290 2	262 33	234 55	c)	130 24	52 100	
(40e)	374 10	346 1	318 1	290 15	262 42	157 100	130 37	52 56	
(41a)	330 39	302 50	274 44	246 72	218 72	—	176 34	98 100	
(41b)	358 55	330 25	302 74	274 83	246 100	215 70	176 52	98 36	
(41d)	392 ^{d)}	364	—	308	280	—	—	—	
(41e)	420 1	—	364 1	336 5	308 8	203 10	176 c)	98 100	
(42a)	416 40	388 33	360 53	332 19	304 100	—	—	184 12	
(42b)	444 40	416 28	388 100	360 72	332 53	301 74	262 48	—	
(42d)	478 34	450 8	422 10	294 43	266 100	289 19	262 60	184 12	
(42e)	506 20	478 4	450 4	422 20	394 100	289 15	262 20	184 15	

^a) Gerät ATLAS CH 4; Ionenguelle TO 4; nominale Elektronenenergie $P = 50 \text{ eV}$; ^b) $(M)^+$ = Molekül-Ion; $(M^*)^+$ = $(M)^+-4CO$; $M^* = C_2^+$, NO^+ , M^+ ; m/e -Werte bez. auf $52Cr$, $99Mo$ bzw. $18W$; c) Bindezeitige Zuordnung nicht möglich; d) Probe zersetzt sich während der Aufnahme des Spektrums; Intensitäten können deshalb nicht angegeben werden.

Tab. 30. Infrarot-Spektren ($1/cm$) der Tetracarbonyl-(pyridin-carbaldehyd(2)-imin)-metall(O)-Komplexe (40-42) im Bereich der ν_{CO} - und der ν_{CN} -Schwingungen ^{a)}

Verbindung	ν_{CO} -Frequenzen				ν_{CN} -Frequenzen	
					freier Ligand	Metall-Komplex
(40a)	2008 s	1910 vs	1891 s	1837 s	1638 vs	1608 w
(40b)	2008 s	1910 vs	1885 s	1834 s	1640 vs	1607 w
(40c)	2007 s	1907 vs	1887 s	1828 s	1645 vs	1606 w
(40d)	2006 s	1911 vs, sh, br	^{b)}	1843 s	1660 vs	1606 w
(40e) ^{c)}	1996 s	1896 vs	1872 vs	1835 vs	1643 vs	1608 w
(41a)	2015 s	1911 s	1886 s	1836 s	1638 vs	1608 w
(41b)	2020 s	1915 vs, sh	^{b)}	1844 s	1640 vs	1608 w
(41d)	2014 s	1915 vs	1888 s	1842 s	1660 vs	1604 w
(41e) ^{c)}	2009 s	1895 vs	1870 vs	1816 vs	1643 vs	1611 w
(42a)	2007 s	1902 vs, sh	^{b)}	1835 s	1638 vs	1605 w
(42b)	2006 s	1908 vs, sh	^{b)}	1835 s	1640 vs	1596 w
(42d)	2008 s	1901 vs	1880 s	1831 s	1660 vs	1610 w
(42e) ^{c)}	2004 s	1888 vs	1863 vs	1812 vs	1643 vs	1610 w-m

^{a)} Aufgenommen in Chloroform-Lösung; sh= Schulter; br= breite Bandenform.

^{b)} Nur als Schulter erkennbar.

^{c)} Aufgenommen in KBr.

Tab. 31. Frequenzen ν ($1/\text{cm}$) und molare Extinktionskoeffizienten ϵ ($l/\text{Mol}\cdot\text{cm}$) der Absorptionsmaxima in den Elektronenspektren der Tetracarbonyl-(pyridin-carbaldehyd(2)-imin)-metall(O)-Komplexe (40-42)

Verbindung	ν_1	ν_2	ν_1	ν_2	ν_1	ν_2
	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_1	ϵ_2
	Lsgm: n-Hexan		Benzol		Aceton	
(40a)	16450 1924	24890 1172	17790 7170	25610 3650	19810 5580	
(40b)	16450 1915	25610 1875	17860 4645	25900 2735	19340 3440	
(40c)	16450 2575	25020 2675	17860 5200	25790 3160	19400 3008	
(40d)	15550 2380	23980 1750	16620 6220	25810 3540	18000 5110	
(40e)		a)		a)	19615 4950	26210 2450
(41a)	17380 2235	26100 990	18970 8060	26860 3500	20610 6660	
(41b)	17480 2355	26380 1010	19040 3610	26970 1675	20960 6050	26040 2890
(41d)	16850 2485	25980 1285	17700 6010	b)	19350 5540	
(41e)	17270	26320	18660 7500	26950 3850	20410 4010	26180 2380
(41k)		c)	18320 6490	26740 3040	20370 9000	25840 3800
(42a)	17200 1815	26120 1250	18450 4600	26830 2260	20100 8300	
(42b)	17330 2100	26300 650	18500 9530	27000 3620	20130 7155	
(42d)	16930 2300	26220 1230	18220 7200	26950 3060	20060 8600	
(42e)		a)		a)	20120 5615	26115 2520

a) Nicht bestimmt.

b) Nur als Schulter angedeutet.

c) In n-Hexan unlöslich.

4.11 DARSTELLUNG VON TETRACARBONYL-(PYRIDIN(2)-ALDOXIM)-MOLYBDÄN(O)

2.64 g (10 mMol) Molybdänhexacarbonyl und 1.22 g (10 mMol) Pyridin(2)-aldoxim *) werden in einem Gemisch aus 60 ml Äthanol und 15 ml Norbornadien gelöst und 5 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach dem Entfernen flüchtiger Anteile i. Wasserstrahlvakuum wird das ölige, rotbraune Rohprodukt in 5 ml Methylenchlorid aufgenommen und an Kieselgel **) mit Benzol als Laufmittel von Nebenprodukten abgetrennt. Umkristallisation der in der zweiten von insgesamt drei wandernden Zonen enthaltenen Substanz aus 20 ml heißem Äthanol liefert stahlblaue Kristallnadeln von Tetracarbonyl-(pyridin(2)-aldoxim)-molybdän(o).

4.12 ALLGEMEINE VORSCHRIFT ZUR DARSTELLUNG DER TRICARBONYL-TRIPHENYLPHOSPHIN-(PYRIDIN-CARBALDEHYD(2)-IMIN)-METALL(O)-KOMPLEXE

4.12.1 VARIANTE A

10 mMol der Tetracarbonyl-(pyridin-carbaldehyd(2)-imin)-metall(O)-Komplexe (vgl. 4.10) und 13 mMol Triphenylphosphin werden in 50 ml Toluol gelöst und solange am Rückfluß gekocht, bis sich in einer mit der Apparatur verbundenen Gasbürette die berechnete Menge (10 mMol) Kohlenmonoxid gesammelt haben. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab und entfernt überschüssiges Triphenylphosphin durch 20stdg. Extraktion mit siedendem Cyclohexan. Umkristallisation aus Aceton führt zu den analysenreinen Komplexen. Die Verbindungen sind in *n*-Hexan und Benzol unlöslich und in Methanol sehr schlecht löslich. Die Löslichkeiten in heißem Tetrahydrofuran und in siedendem Aceton reichen für Reinigungsoperationen aus.

*) Präparat der Firma Fluka, Buchs (Schweiz).

**) Kieselgel 60 (Korngröße 0.063-0.200 mm), bei 150 °C ausgeheizt und anschließend stickstoffgesättigt; Firma E.Merck, Darmstadt.

Tab. 32. Darstellungsmethoden, Ausbeuten, Schmelzpunkte, Farben und Analysenwerte der Tri-carbonyl-triphenylphosphin-(pyridin-carbaldehyd(2)-imin)-metall(O)-Komplexe (44b, e-46b, e)

Verbindung (Variante)	Darstellung (%)	Ausbeute (%)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Schmp. (°C) ^{a)} Farben	Analysenwerte			
					C	H	N	
(44b)	B	57	C ₃₀ H ₂₇ N ₂ O ₃ PCr (546.5)	122 blaugrüne Nadeln	Ber. 65.93 Gef. 66.14	4.98 4.98	5.13 5.15	9.51 9.42
(44e)	A	62	C ₃₅ H ₂₉ N ₂ O ₃ PCr (608.6)	163 Zers. anthrazitfarbene Plättchen	Ber. 69.07 Gef. 69.00	4.80 5.08	4.60 4.52	4.60 4.79
(45b)	A	98	C ₃₀ H ₂₇ N ₂ O ₃ PMo (590.5)	198 Zers. lilaefarben, feinkristallin	Ber. 61.02 Gef. 61.15	4.61 4.52	4.74 4.79	— —
(45e)	A	84	C ₃₅ H ₂₉ N ₂ O ₃ PMo (652.5)	177-179 Zers. permanganatfarbene Plättchen	Ber. 64.43 Gef. 64.32	4.45 4.43	4.29 4.29	10.5 —
(46b)	B	63	C ₃₀ H ₂₇ N ₂ O ₃ PW (678.4)	188 Zers. violette Nadeln	Ber. 53.10 Gef. 53.08	3.99 4.04	4.13 4.42	— —
(46e)	A	45	C ₃₅ H ₂₉ N ₂ O ₃ PW (740.5)	182-184 Zers. blauviolett, feinkristallin	Ber. 56.77 Gef. 56.75	3.95 3.98	3.78 3.79	— —

^{a)} Heizblock; Werte unkorrigiert.

4.12.2 VARIANTE B

10 mMol der Tricarbonyl-tris(acetonitril)-metall(0)-Komplexe (47) bzw. (48) ¹²¹) werden in 60 ml Äther gelöst und bei -10 °C unter kräftigem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 13 mMol der entsprechenden Schiffschens Base des Pyridin-carbaldehyds(2) sowie 13 mMol (3.41 g) Triphenylphosphin in 40 ml Äther versetzt. Die Farbe der ursprünglich sattgelben Lösung schlägt sofort nach Blau bis Violett um. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur entfernt man das Lösungsmittel bei

Tab. 33. ν_{CO} -Schwingungen (1/cm) der Tricarbonyl-triphenylphosphin-Komplexe (44b,e-46b,e) (in KBr)

Verbindung	ν_{CO} -Frequenzen		
(44b)	1901 vs	1813 s	1781 vs
(44e)	1909 vs	1813 s	1781 vs
(45b)	1906 vs	1812 s	1778 vs
(45e)	1908 vs	1806 s	1778 vs
(46b)	1935 vs	1847 s	1815 vs
(46e)	1906 vs	1808 s	1781 vs

vermindertem Druck und extrahiert den tiefrot bis violett gefärbten öligen Rückstand zur Entfernung des überschüssigen Liganden 12 Stdn. mit siedendem Cyclohexan. Das Rohprodukt wird nun in Tetrahydrofuran durch Chromatographie an einer 2 m langen, wassergekühlten Kieselgel-Säule *) gereinigt. Nach an-

*) Kieselgel 60 (Korngröße 0.063-0.200 mm), bei 150 °C ausgeheizt und stickstoffgesättigt; Firma E. Merck, Darmstadt.

schließender Umkristallisation aus Aceton und mehrstündigem Trocknen i. Hochvakuum bei 50-60 °C sind die in metallglänzenden Kristallnadeln anfallenden Verbindungen analysenrein.

Tab. 34. Farbbestimmende Absorptionsmaxima ν (1/cm) und molare Extinktionskoeffizienten ϵ (l/Mol·cm) in den Elektronenspektren der Tricarbonyl-triphenylphosphin-Komplexe (44b,e-46b,e) (in Aceton-Lösung)

Verbindung	ν	ϵ
(44b)	16000	2785
(44e)	16020	6110
(45b)	17750	3090
(45e)	17450	6445
(46b)	17100	3040
(46e)	16810	5990

4.13 DIASTEREOMERENTRENNUNG

Man bereitet bei Raumtemperatur eine gesättigte Lösung des Diastereomeregemisches (44e), (45e) bzw. (46e) in Tetrahydrofuran und kühlt anschließend langsam auf -10 °C ab. Dann wird die Lösung vorsichtig mit dem halben Volumen Äther überschichtet und bei -35 °C der Kristallisation überlassen. Nach einigen Tagen haben sich am Gefäßboden metallisch glänzende, intensiv gefärbte Kristalle abgeschieden. Diese Arbeitsvorgänge wiederholt man mit den erhaltenen Kristallen bei dem Diastereomeregemisch (44e) zwölfmal und bei (45e) neunmal, während sich bei dem Diastereomeregemisch (46e) die Drehwerte der (-)-dre-

henden Komponente (58) erst nach 15maligem Umkristallisieren nicht mehr verändert. Die mit 2-5 % Ausbeute gewonnenen Kristallfraktionen (54), (56) und (58) zeigen bei 436 nm negative Drehwerte.

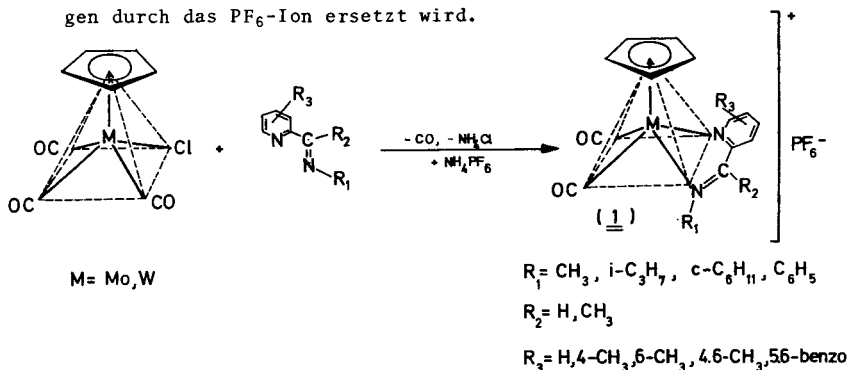
Zur Darstellung der leichter löslichen, positiv drehenden Fraktionen (53), (55) und (57) verwendet man die Mutterlauge der ersten Kristallisation. Man führt die einzelnen Kristallisationsschritte wie oben beschrieben durch, nur geht man von der jeweils anfallenden Lösung aus, die vor der nächsten Kristallisation etwas eingeengt wird. Die Zahl der bis zur Konstanz der Drehwerte erforderlichen Trennungsschritte liegt für alle Komplexe zwischen 15 und 20 und hängt von der Menge der schwerlöslichen Fraktion ab, die bei den einzelnen Kristallisationsschritten aus der Lösung entfernt wird. Die Ausbeuten an (53), (55) und (57), die man durch Eindampfen der Lösung der letzten Kristallisation erhält, betragen 4-7 %.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit berichtet über optisch aktive Metallkomplexe quadratisch-pyramidaler sowie oktaedrischer Struktur.

1. Quadratisch-pyramidale Komplexe

Setzt man die Cyclopentadienyl-tricarbonyl-chloride von Molybdän und Wolfram mit Schiff'schen Basen aus Pyridin-carbaldehyd(2) und Methylamin, Isopropylamin, Cyclohexylamin bzw. Anilin in siedendem Benzol um, so bilden sich in hohen Ausbeuten die rot bis blauviolett gefärbten ionischen Komplexe (1), wenn das Chlorid-Ion der primär entstehenden Verbindungen durch das PF_6^- -Ion ersetzt wird.

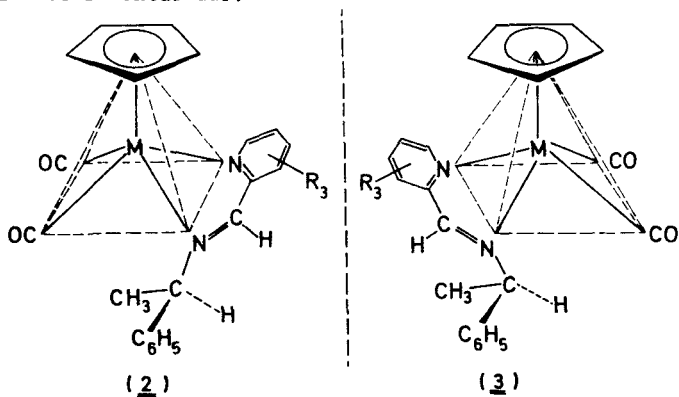


Im tetragonal-pyramidalen Koordinationspolyeder wird das Basisquadrat vom zweizählig gebundenen Chelatliganden und von zwei zwangsläufig cis-ständigen Carbonylgruppen besetzt, während der Cyclopentadienyl-Ring die Spitze der Pyramide einnimmt. Die chirale Umgebung des Zentralatoms in diesen Verbindungen konnte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch am Beispiel des Isopropyl-Derivates nachgewiesen werden: Die Methylgruppen des Isopropyl-

restes sind diastereotop und verursachen deshalb zwei Dubletts im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Zur Charakterisierung der neuen Komplexe wurden analytische und spektroskopische Methoden herangezogen. In den Infrarotspektren können die beiden CO-Valenzschwingungsfrequenzen, die $\nu_{\text{C=N}}$ -Schwingung und die Normalschwingungsfrequenzen des Metall- C_5H_5 -Systems zugeordnet werden; in den Elektronenspektren dominiert eine breite, für den farbbestimmenden charge-transfer-Übergang Metall+Ligand verantwortliche Bande. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren können neben den Signalen der Protonen der Amin-Komponente R_1 , des Azomethin-Protons H^α und der Wasserstoffatome des zentrisch gebundenen Cyclopentadienylrestes auch die Absorptionen der Pyridin-Protonen zugeordnet werden. Leitfähigkeitsmessungen bestätigten den Elektrolytcharakter der Komplexe.

Verwendet man als Amin-Komponente der Schiffschen Base *s*-(-)- α -Methylbenzylamin, so entstehen bei der Umsetzung mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$ Diastereomerenmischungen, die sich durch fraktionierte Kristallisation in die optisch reinen (+)- und (-)-drehenden Komponenten (2) und (3) trennen lassen. Sie stellen die ersten optisch aktiven Verbindungen quadratisch-pyramidaler Struktur dar.



Die einzelnen Schritte bei der Diastereomerenentrennung lassen sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgen, da die C_5H_5 -Protonen

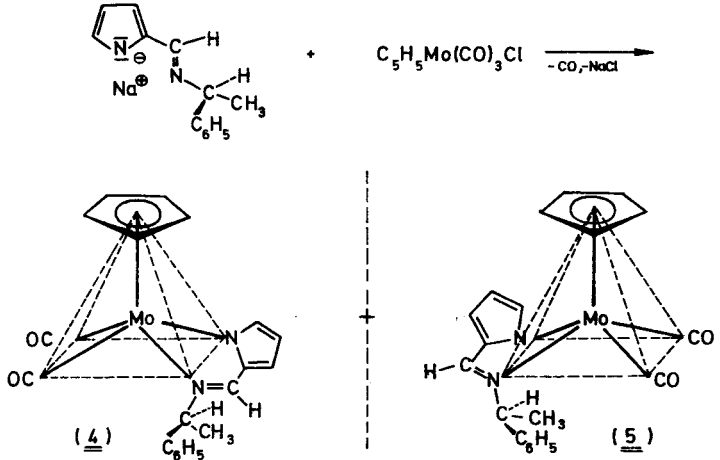
der Diastereomeren getrennte Signale aufweisen. Die Unterschiede der intramolekularen Parameter zusammengehöriger Diastereomere kommen auch in den stark differierenden Schmelz- bzw. Zersetzungspunkten sowie in den gegeneinander signifikant verschobenen Hauptmaxima der UV- und CD-Spektren zum Ausdruck.

Die quadratisch-pyramidalen Komplexe sind im festen Zustand und bei Raumtemperatur auch in gelöster Form konfigurationsstabil. Dagegen ist ab etwa 50 °C in Dimethylformamid- und Acetonitril-Lösung ein Abfall der Drehwerte zu beobachten, dessen zeitliche Abhängigkeit bis zu Temperaturen von 95 °C polarimetrisch vermessen wurde. Die kinetischen Daten zeigen, daß die gegenseitige Umwandlung der Diastereomeren einem Zeitgesetz 1. Ordnung folgt und eine reguläre pentatopale Gerüstumlagerung darstellt.

Der induktive Effekt einer Methylgruppe in para-Stellung des Pyridin-Ringes führt zu einer Verlangsamung der Epimerisierung. Wesentlich stärker nehmen die Geschwindigkeitskonstanten ab, wenn eine ortho-Methylgruppe in den Heterocyclus eingeführt wird. Hierfür sind zusätzlich sterische Effekte verantwortlich. Enthält der Metallkomplex eine 4,6-Dimethyl-substituierte Schiffsche Base als Chelatliganden, so addieren sich die Beiträge einer 4- und einer 6-Methylgruppe. Auch ein in 5,6-Stellung des Pyridinsystems ankondensierter Benzolring führt zu einer Stabilisierung der Konfiguration.

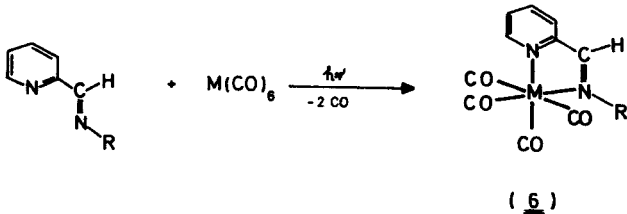
Das Diastereomergemisch, das bei der Umsetzung zwischen Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonyl-chlorid und dem Natriumsalz der Schiffschen Base aus Pyrrol-carbaldehyd(2) und *s*-(-)- α -Methylbenzylamin entsteht, läßt sich durch Säulenchromatographie und fraktionierte Kristallisation in die optisch reinen (+)- und (-)-drehenden Komponenten trennen. Auch in diesem Fall weisen die C_5H_5 -Signale der Diastereomeren unterschiedliche chemische Verschiebungen auf. Eine in Toluol und Dimethylformamid im Temperaturbereich zwischen 85.0 und 95.0 °C durchgeführte polarimetrische Kinetik erbrachte für die Konfigurationsän-

derung der beiden Komplexe (4) und (5) ein Zeitgesetz 1. Ordnung und zeigte, daß die Umwandlung der Diastereomeren ineinander ohne Bindungsbruch verläuft.



2. Oktaedrische Komplexe

Die photochemische Umsetzung der Hexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram mit den Schiff'schen Basen aus Pyridin-carbaldehyd(2) und Methylamin, Isopropylamin, Cyclohexylamin bzw. Anilin führt zu den monomeren Tetracarbonyl-(pyridin-carbaldehyd(2)-imin)-Komplexen (6), deren Zusammensetzung analytisch,

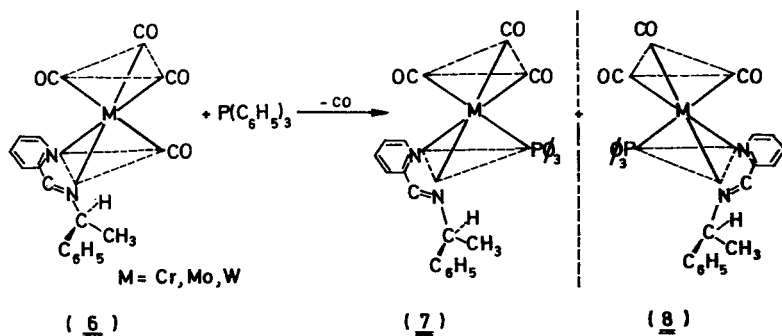


M= Cr, Mo, W

R= CH₃, i-C₃H₇, c-C₆H₁₁, C₆H₅

IR- und massenspektroskopisch gesichert ist. In den IR-Spektren beobachtet man alle vier möglichen CO-Valenzschwingungen sowie die $\nu_{C=N}$ -Schwingung, die gegenüber ihrer Lage im freien Liganden um durchschnittlich 35/cm nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist. Beim Zerfall der Komplexe im Massenspektrometer erfolgt nach der schrittweisen Abspaltung der vier CO-Gruppen die Fragmentierung der komplexgebundenen Schiffischen Base. Die Lage des auf einen charge-transfer-Übergang zurückzuführenden Hauptmaximums in den Elektronenspektren zeigt eine stark negative Solvatochromie.

Die Komplexe (6) der Tetracarbonylreihe reagieren mit Triphenylphosphin in siedendem Toluol unter Abspaltung einer weiteren Carbonylgruppe zu den stark luft- und lichtempfindlichen Tricarbonyl-triphenylphosphin-(pyridin-carbaldehyd(2)-imin)-metall(0)-Verbindungen. Mithilfe der Kernresonanzspektroskopie konnte nachgewiesen werden, daß der Triphenylphosphin-Ligand in *cis*-Position zum Azomethin-Chelatliganden eintritt. Dabei bilden sich asymmetrische oktaedrische Komplexe, die in enantiomeren Formen auftreten können. Bei Verwendung der optisch aktiven Schiffischen Base aus Pyridin-carbaldehyd(2) und *S*-(-)- α -Methylbenzylamin entstehen Diastereomerenpaare, die sich durch



mehrmalige Kristallisation auftrennen lassen. Auf diese Weise erhält man die optisch aktiven oktaedrischen Komplexe (7) und (8) des Typs $cis-(CO)_3ML_1L_2L_3$ der Metalle der 6. Nebengruppe.

6 LITERATURVERZEICHNIS

- 1) H.Brunner, *Angew.Chem.* 81, 395 (1969); *Angew.Chem., Int. Ed.Engl.* 8, 382 (1969).
- 2) *Übersichtsartikel*: H.Brunner, *Angew.Chem.* 83, 274 (1971); *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.* 10, 249 (1971).
- 3) H.Brunner und H.-D.Schindler, *Chem.Ber.* 104, 2467 (1971).
- 4) H.Brunner und H.-D.Schindler, *Z.Naturforschung* 26b, 1220 (1971).
- 5) H.Brunner und E.Schmidt, *J.Organomet.Chem.* 36, C 18 (1972).
- 6) H.Brunner und M.Lappus, *Angew.Chem.* 84, 955 (1972); *Angew. Chem., Int.Ed.Engl.* 11, 923 (1972).
- 7) H.-D.Schindler, Dissertation, Universität Regensburg 1971.
- 8) H.Brunner und M.Langer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9) E.Schmidt, Dissertation, Universität Regensburg 1972.
- 10) H.Brunner und W.Rambold, *J.Organomet.Chem.*, im Druck; sowie unveröffentlichte Ergebnisse.
- 11) M.Lappus, Dissertation, Technische Universität München 1972.
- 12) *Übersicht*: *Advances in Chemistry, Series 62 ("WERNER CENTENNIAL")*, Edite by R.F.Gould, American Chemical Society, Washington 1967.
- 13) G.Wittig und E.Kochendörfer, *Chem.Ber.* 97, 741 (1964).
- 14) G.Wittig und A.Maercker, *Chem.Ber.* 97, 747 (1964).
- 15) D.Hellwinkel, *Chem.Ber.* 99, 3642 (1966).
- 16) D.Hellwinkel und G.Kilthau, *Liebigs Ann. Chem.* 705, 66 (1967).
- 17) D.Hellwinkel und M.Bach, *Naturwissenschaften* 56, 214 (1969).
- 18) R.S.Berry, *J.Chem.Phys.* 32, 933 (1960).
- 19) I.Ugi, D.Marquarding, H.Klusacek, G.Gokel und P.Gillespie, *Angew.Chem.* 82, 741 (1970); *Angew.Chem.,Int.Ed.Engl.* 9, 703 (1970).
- 20) P.Gillespie, P.Hoffmann, H.Klusacek, D.Marquarding, S.Pfohl, F.Ramirez, E.A.Tsolis und I.Ugi, *Angew.Chem.* 83, 691 (1971); *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.* 10, 687 (1971).
- 21) F.A.Cotton, A.Danti, J.S.Waugh und R.W.Fessenden, *J.Chem. Phys.* 29, 1427 (1958).

- 22) H.F.Klein, *Angew.Chem.* 82, 885 (1970); *Angew.Chem., Int. Ed.Engl.* 9, 903 (1970).
- 23) G.Yagupsky und G.Wilkinson, *J.Chem.Soc. (London)* A 1969, 725.
- 24) J.W.Faller und A.S.Anderson, *J.Amer.Chem.Soc.* 91, 1550 (1969).
- 25) J.W.Faller, A.S.Anderson und Chin-Chun Chen, *J.Organomet.Chem.* 17, P 7 (1969).
- 26) J.W.Faller und A.S.Anderson, *J.Amer.Chem.Soc.* 92, 5852 (1970).
- 27) J.W.Faller und R.J.Mawby, *J.Organomet.Chem.* 29, C 29 (1971).
- 28) J.W.Faller, A.S.Anderson und A.Jakubowski, *J.Organomet.Chem.* 27, C 47 (1971).
- 29) J.W.Faller und A.S.Anderson, *J.Organomet.Chem.* 52, 584 (1973).
- 30) T.S.Piper und G.Wilkinson, *J.Inorg.Nucl.Chem.* 3, 104 (1956).
- 31) E.Coffey, *J.Inorg.Nucl.Chem.* 25, 179 (1963).
- 32) *Übersichtsartikel*: K.W.Barnett und D.Slocum, *J.Organomet.Chem.* 44, 1 (1972).
- 33) E.O.Fischer und E.Moser, *J.Organomet.Chem.* 2, 230 (1964).
- 34) E.O.Fischer und E.Moser, *J.Organomet.Chem.* 5, 63 (1966).
- 35) P.M.Treichel, K.W.Barnett und K.L.Shubkin, *J.Organomet.Chem.* 7, 449 (1967).
- 36) C.White und R.J.Mawby, *Inorg.Chim.Acta (Padova)* 4, 261 (1970).
- 37) R.J.Haines, R.S.Nyholm und M.H.B.Stiddard, *J.Chem.Soc. (London)* A 1967, 94.
- 38) J.H.Cross und R.H.Fenn, *J.Chem.Soc. (London)* A 1970, 3019.
- 39) S.Chaiwasie und R.H.Fenn, *Acta Crystallogr. (Copenhagen)* 24b, 525 (1968).
- 40) F.C.Wilson und D.P.Shoemaker, *J.Chem.Phys.* 27, 809 (1957).
- 41) M.J.Bennett und R.Mason, *Proc.Chem.Soc. (London)* 1963, 273.
- 42) M.R.Churchill und J.P.Fennessey, *Inorg.Chem.* 6, 1213 (1967).
- 43) J.E.O'Connor und E.R.Corey, *J.Amer.Chem.Soc.* 89, 3930 (1967).
- 44) M.R.Churchill und J.P.Fennessey, *Inorg.Chem.* 7, 953 (1968).
- 45) J.B.Wilford und H.M.Powell, *J.Chem.Soc. (London)* A 1969, 8.
- 46) J.K.P.Ariyaratne, A.M.Bjerrum, M.L.H.Green, M.Ishaq, C.K.

- Prout und M.G.Swanwick, J.Chem.Soc. (London) A 1969, 1309.
- 47) M.A.Bush, A.D.U.Hardy, Lj.Manojlovic-Muir und G.A.Sim, J.Chem.Soc. (London) A 1971, 1003.
- 48) A.D.U.Hardy und G.A.Sim, J.C.S. Dalton 1972, 1900.
- 49) H.Brunner und W.A.Herrmann, Angew.Chem. 84, 442 (1972); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 11, 418 (1972).
- 50) H.Brunner und W.A.Herrmann, Chem.Ber. 105, 3600 (1972).
- 51) G.H.Lénárt, Liebigs Ann.Chem. 410, 95 (1915).
- 52) G.Bähr und H.Thämlitz, Z.Anorg.Allg.Chem. 282, 3 (1955).
- 53) G.Bähr und H.-G.Döge, Z.Anorg.Allg.Chem. 292, 119 (1957).
- 54) *Übersichtsartikel*: R.H.Holm, G.W.Everett und A.Chakravorty, Progr.Inorg.Chem. 7, 83 (1966).
- 55) F.Calderazzo, C.Floriani, R.Henzi und F.L'Eplattenier, J.Chem.Soc. (London) A 1969, 1378.
- 56) C.M.Harries und E.D.McKenzie, Nature (London) 196, 670 (1962); J.Chem.Soc. (London) A 1969, 746.
- 57) J.G.Dunn und D.A.Edwards, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 5, 539 (1969).
- 58) A.T.Casey und R.A.Horsley, Austral.J.Chem. 22, 2309 (1969).
- 59) C.F.Bell und D.R.Rose, J.Chem.Soc. (London) A 1969, 819.
- 60) R.S.L.Bruce, M.K.Cooper und B.G.McGrath, J.C.S. Chem. Commun. 1970, 69.
- 61) M.K.Cooper, Austral.J.Chem. 22, 1549 (1969).
- 62) I.Bernal, persönliche Mitteilung.
- 63) L.W.Daasch und D.C.Smith, Anal.Chem. 23, 853 (1951).
- 64) E.O.Fischer, K.Fichtel und K.Öfele, Chem.Ber. 95, 249 (1962).
- 65) H.P.Fritz, Habilitationsschrift, Universität München 1962, S. 87 f.
- 66) W.Brügel, Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.Physik.Chem. 66, 159 (1962).
- 67) L.M.Jackman und S.Sternhell, Spectrometric Identification of Organic Compounds, S. 145, Wiley & Sons, New York, London, Sydney 1967.
- 68) K.Tori, M.Ohtsuru und T.Kubota, Bull.Chem.Soc.Jap. 39, 1089 (1966).
- 69) T.Kubota und M.Yamakawa, Bull.Chem.Soc.Jap. 36, 1564 (1963).
- 70) D.Wurmb-Gerlich, F.Vögtle, A.Mannschreck und H.A.Staab, Liebigs Ann.Chem. 708, 36 (1967).
- 71) H.Brunner und E.Schmidt, Angew.Chem. 81, 571 (1969); Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 8, 616 (1969).

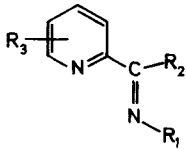
- 72) H. Brunner und W.A. Herrmann, Chem. Ber. 106, 632 (1973).
- 73) H. Brunner und W.A. Herrmann, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 74) R. Huisgen in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. III/1, S. 99 f., Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1955.
- 75) H. Hänsel, Grundzüge der Fehlerrechnung, 3. Aufl., S. 32 ff., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967.
- 76) F.W. Cagle jr. und H. Eyring, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5628 (1951).
- 77) R.J. Angelici und W. Loewen, Inorg. Chem. 6, 682 (1967).
- 78) R.J. Angelici, Organomet. Chem. Rev. (Amsterdam) 3, 173 (1968).
- 79) G.M. Whitesides und H.G. Mitchell, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5384 (1969).
- 80) G. Zon und K. Mislow, Fortschr. Chem. Forsch. 19, 61 (1971).
- 81) R. Hudson und C. Brown, Accounts Chem. Res. 5, 204 (1972).
- 82) R.J. Gillespie, J. Chem. Soc. (London) 1952, 1002.
- 83) R. Hoffmann, J.M. Howell und E.L. Muetterties, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3047 (1972).
- 84) R.G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4947 (1969).
- 85) D. Hellwinkel, Chimia 22, 488 (1968).
- 86) D. Hellwinkel und H.J. Wilfinger, Tetrahedron Lett. (London) 39, 3423 (1969).
- 87) D. Hellwinkel und B. Knabe, Phosphorus 2, 129 (1972).
- 88) A. Treibs und A. Dietl, Liebigs Ann. Chem. 619, 80 (1958).
- 89) H. Brunner und W.A. Herrmann, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 90) S. Gronowitz, A.-B. Hörnfeldt, B. Gestblom und R.A. Hoffman, Ark. Kemi 18, 133 (1961).
- 91) R.J. Abraham und H.J. Bernstein, Canad. J. Chem. 39, 905 (1961).
- 92) Ch. Reichardt, Angew. Chem. 77, 30 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 29 (1965).
- 93) J.B. Wilford und A. Whitla, J. Organomet. Chem. 8, 495 (1967).
- 94) E.O. Fischer und R.J.J. Schneider, Angew. Chem. 79, 537 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 569 (1967).
- 95) H. Behrens und H. Brandl, Z. Naturforschung 22b, 1353 (1967).
- 96) K.N. Aisimov, N.E. Kolobova, A.A. Pasynskii und V.V. Skripkin, 5. Internationale Konferenz über metallorganische Chemie, Abstracts Bd. II, S. 23-24, Moskau 1971.
- 97) R. Berg, J. Prakt. Chem. 115, 178 (1927).

- 98) G.Spiteller, Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds, in: Advances in Heterocyclic Chemistry (Hrsgb. A.R. Kartitzky), Bd. 7, S. 321, Academic Press, New York 1966.
- 99) H.Brunner und W.A.Herrmann, Chem.Ber. 105, 770 (1972).
- 100) H.Brunner und W.A.Herrmann, J.Organomet.Chem., im Druck.
- 101) S.Ginsberg und I.B.Wilson, J.Amer.Chem.Soc. 79, 481 (1957).
- 102) S.E.Forman, J.Org.Chem. 29, 3323 (1964).
- 103) D.Hadži und L.Premru, Spectrochim.Acta A 23, 35 (1967).
- 104) F.Holmes, G.Lees und A.E.Underhill, J.Chem.Soc. (London) A 1971, 999.
- 105) O.L.Brady und G.P.McHugh, J.Chem.Soc. (London) A 125, 547 (1924).
- 106) J.H.Amin und P.deMayo, Tetrahedron Lett. (London) 24, 1585 (1963).
- 107) R.Pettit, J.Amer.Chem.Soc. 81, 1266 (1959).
- 108) M.A.Bennett, L.Pratt und G.Wilkinson, J.Chem.Soc. (London) A 1961, 2037.
- 109) F.A.Cotton und C.S.Kraihanzel, J.Amer.Chem.Soc. 84, 4437 (1962).
- 110) F.A.Cotton und C.S.Kraihanzel, Inorg.Chem. 2, 533 (1963).
- 111) E.W.Abel, M.A.Bennett und G.Wilkinson, J.Chem.Soc. (London) A 1959, 2323.
- 112) M.H.B.Stiddard, J.Chem.Soc. (London) A 1962, 4712.
- 113) D.G.Hendricker und T.E.Reed, Inorg.Chem. 8, 685 (1969).
- 114) D.Walther, Z.Anorg.Allg.Chem. 396, 46 (1973).
- 115) D.Walther, Z.Chemie 13, 107 (1973).
- 116) H.Saito, J.Fujita und K.Saito, Bull.Chem.Soc.Jap. 41, 863 (1968).
- 117) J.Burgess und S.F.N.Morton, J.C.S. Dalton 1972, 1712.
- 118) Y.Kaizu, J.Fujita und H.Kobayashi, Z.physik.Chemie Neue Folge 79, 298 (1972).
- 119) H.tom Diek und J.W.Renk, Chem.Ber. 104, 110 (1970).
- 120) E.O.Fischer, E.Louis, W.Bathelt und J.Müller, Chem.Ber. 102, 2547 (1969).
- 121) D.P.Tate, W.R.Knipple und J.M.Augl, Inorg.Chem. 1, 433 (1962).
- 122) B.L.Ross, J.G.Grasselli, W.M.Ritchey und H.D.Kaesz, Inorg.Chem. 2, 1023 (1963).

- 123) E.W.Abel und G.Wilkinson, J.Chem.Soc. (London) A 1959, 1501.
- 124) M.H.B.Stiddard, J.Chem.Soc. (London) A 1963, 756.
- 125) L.W.Houk und G.R.Dobson, J.Chem.Soc. (London) A 1966, 317.
- 126) R.J.Angelici und J.R.Graham, J.Amer.Chem.Soc. 87, 5586 (1965).
- 127) K.Mislow, Einführung in die Stereochemie, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- 128) M.v.Gorkom und G.E.Hall, Quart.Rev. (London) 22, 14 (1968).
- 129) M.Lappus, Dissertation, Technische Universität München 1972.
- 130) W.Theilacker und H.-G.Winkler, Chem.Ber. 87, 690 (1954).
- 131) M.Ishikawa und Zai-Ren Sai, J.Pharm.Soc.Jap. (Tokyo) 63, 78 (1943); C.A. 44, 7321 (1950).
- 132) E.Ochiai, J.Org.Chem. 18, 534 (1953).
- 133) S.Furukawa, Pharm.Bull. (Tokyo) 3, 413 (1955); C.A. 50, 13926 (1956).
- 134) S.Furukawa und Y.Kuroiwa, Pharm.Bull. (Tokyo) 3, 232 (1955); C.A. 50, 10092 (1956).
- 135) M.Mathes und W.Sauermilch, Chem.Ber. 88, 1276 (1955).
- 136) M.Henze, Ber.dtsch.chem.Ges. 67, 750 (1934).
- 137) W.Bunge in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4.Aufl., Bd. I/2, S. 765, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1959.
- 138) E.H.Madsen, Z.Anorg.Allg.Chem. 79, 195 (1913).
- 139) G.Wilkinson, J.Amer.Chem.Soc. 76, 209 (1954).
- 140) T.S.Piper und G.Wilkinson, J.Inorg.Nucl.Chem. 3, 104 (1956).

7. ANHANG.

Formelbilder der wichtigsten Verbindungen

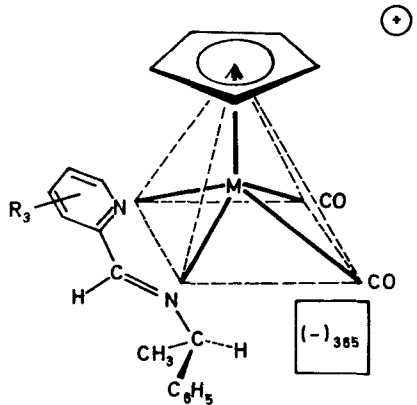
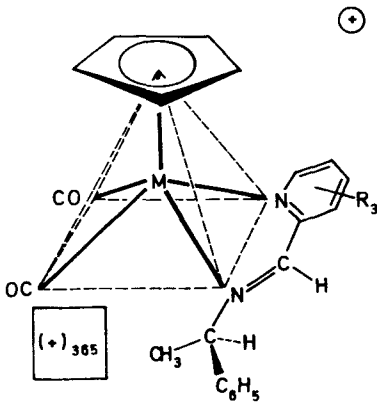


(5a-j)

	5a	5b	5c	5d	5e
R ₁ =	CH ₃	i-C ₃ H ₇	c-C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅	CH(CH ₃)C ₆ H ₅
R ₂ = R ₃ =	H	H	H	H	H

	5f	5g	5h	5i	5j
R ₃ =	4-CH ₃	6-CH ₃	4,6-CH ₃	5,6-benzo	H
R ₂ =	H	H	H	H	CH ₃

R₁ = CH(CH₃)C₆H₅



M	Mo	W
(±)	10e 10f 10g 10h 10i	11e 11g 11i
(+) ₃₆₅	12 14 16 18 20	22 24 26
(-) ₃₆₅	13 15 17 19 21	23 25 27

