

Henri Brunner und Wolfgang Anton Herrmann

Optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe, X<sup>1)</sup>

## Carbonyl-Komplexe von Chrom(0), Molybdän(0) und Wolfram(0) mit Schiff'schen Basen des Pyridin-carbaldehyds-(2)

Aus dem Fachbereich Chemie der Universität Regensburg

(Eingegangen am 8. Oktober 1971)

■

Es wird über Darstellungsmethoden, Eigenschaften, Infrarot-, Elektronen- und Massenspektren der Tetracarbonyl-(pyridin-carbaldehyd-(2)-imin)-Komplexe von Chrom(0), Molybdän(0) und Wolfram(0) 7–9 berichtet. Die Umsetzung von 7–9 mit Triphenylphosphin führt zu den Tricarbonyl-triphenylphosphin-(pyridin-carbaldehyd-(2)-imin)-Komplexen 11–13. Mit Hilfe 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.

Optically Active Transition Metal Complexes, X<sup>1)</sup>

### Carbonyl Complexes of Chromium(0), Molybdenum(0) and Tungsten(0) with Schiff Bases of Pyridine-2-carbaldehyde

Methods of preparation, properties, infrared, electron and mass spectra of tetracarbonyl-(pyridine-2-carbaldehyde imine) complexes of chromium(0), molybdenum(0) and tungsten(0) 7–9 are reported. 7–9 react with triphenylphosphine to form the tricarbonyl-triphenylphosphine-(pyridine-2-carbaldehyde imine) complexes 11–13. It was demonstrated by n.m.r. spectroscopy, that the triphenylphosphine ligand enters the *cis*-position to the azomethine-chelate ligand. In this case asymmetrical octahedral complexes are formed, which may exist in enantiomeric isomers.

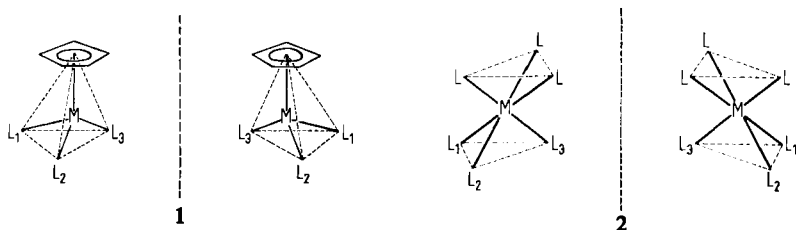
■

In früheren Arbeiten beschrieben wir optisch aktive Übergangsmetall-Verbindungen 1, in denen vier verschiedene Liganden annähernd tetraedrisch um die Metallatome Mn und Fe angeordnet sind<sup>2,3)</sup>. Einer der Liganden war dabei in allen Fällen der  $\pi$ -gebundene Cyclopentadienylrest. Oktaedrische Komplexe treten in enantiomeren Paaren auf, wenn drei verschiedene Liganden L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> und L<sub>3</sub> in *cis*-Stellung zueinander stehen. Die stereochemische Einheit der drei gleichartigen Liganden L in 2 entspricht dabei dem Cyclopentadienylrest in 1.

<sup>1)</sup> IX. Mitteil.: H. Brunner und H.-D. Schindler, Z. Naturforsch., im Druck.

<sup>2)</sup> H. Brunner, Angew. Chem. 81, 395 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 382 (1969).

<sup>3)</sup> Übersichtsartikel: H. Brunner, Angew. Chem. 83, 274 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 249 (1971).



Für die Darstellung optisch aktiver oktaedrischer Verbindungen des Typs  $cis$ -( $L$ )<sub>3</sub>ML<sub>1</sub>L<sub>2</sub>L<sub>3</sub> (**2**) bot sich ausgehend von den Hexacarbonylen von Chrom, Molybdän und Wolfram (**4–6**) folgendes Konzept an: Substitution von zwei CO-Gruppen gegen unsymmetrische Chelatliganden L<sub>1</sub>L<sub>2</sub>, die zwangsläufig  $cis$ -Positionen besetzen, und Einführung eines Liganden L<sub>3</sub> in  $cis$ -Stellung zu L<sub>1</sub>L<sub>2</sub>. Als unsymmetrische Chelatliganden wurden zunächst die Schiffischen Basen des Pyridin-carbaldehyds-(**2**) **3a–e** und als Ligand L<sub>3</sub> Triphenylphosphin verwendet. In der vorliegenden Arbeit wird über Darstellung, Eigenschaften und spektroskopische Untersuchungen der Komplexe **7–9** sowie über die Stereochemie der Umsetzung von **7b**, **8b** und **9b** mit Triphenylphosphin berichtet.

### A. Tetracarbonyl-(pyridin-carbaldehyd-(2)-imin)-metall(0)-Komplexe

Über Kondensationsprodukte heterocyclischer Aldehyde mit Aminen und Hydrazinen wurde bereits vor über 50 Jahren berichtet<sup>4)</sup>. Obwohl das Koordinationsverhalten von Azomethin-Derivaten gegenüber positiv geladenen Metall-Ionen, wie Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup> und Cu<sup>2+</sup>, in der Folgezeit intensiv bearbeitet wurde<sup>5–7)</sup>, sind Komplexverbindungen von Schiffischen Basen des Pyridin-carbaldehyds-(**2**) mit Metallcarbonylen bisher nicht bekannt. Lediglich die beiden geometrischen Isomeren von Pyridin-carbaldehyd-(**2**)-[pyridyl-(**2**)-hydrazon] („paphy“) und ihre Komplexbildungsfähigkeit wurden eingehender untersucht<sup>8–12)</sup>. Die Pyridin-carbaldehyd-(**2**)-imine **3a–e** sollten sich als zweizählige Liganden L<sub>1</sub>L<sub>2</sub> für eine Komplexbildung mit Metallcarbonylen eignen, sofern sie in der energetisch begünstigten ( $cis$ )- $anti$ -Konfiguration vorliegen.

#### Darstellung und Eigenschaften

Die Umsetzung der Hexacarbonyle **4–6** mit den Schiffischen Basen des Pyridin-carbaldehyds-(**2**) **3a–d** in Benzol führt bei Bestrahlung nach Gl. (1) unter Eli-

4) G. H. Lénárt, Liebigs Ann. Chem. **410**, 95 (1915).

5) R. H. Holm, G. W. Everett und A. Chakravorty, Progr. Inorg. Chem. **7**, 83 (1966).

6) F. Calderazzo, C. Floriani, R. Henzi und F. L'Éplattenier, J. chem. Soc. [London] A **1969**, 1378.

7) C. M. Harries und E. D. McKenzie, Nature [London] **196**, 670 (1962); J. chem. Soc. [London] A **1969**, 746.

8) J. G. Dunn und D. A. Edwards, Inorg. nuclear Chem. Letters **5**, 539 (1969).

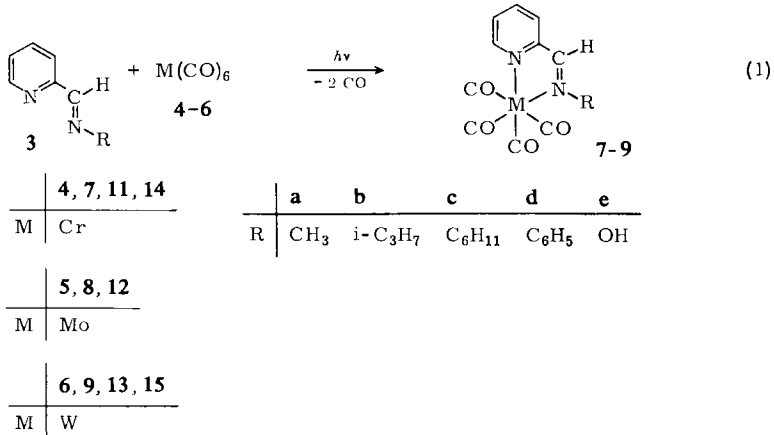
9) A. T. Casey und R. A. Horsley, Austral. J. Chem. **22**, 2309 (1969).

10) C. F. Bell und D. R. Rose, J. chem. Soc. [London] A **1969**, 819.

11) R. S. L. Bruce, M. K. Cooper und B. G. McGrath, Chem. Commun. **1970**, 69.

12) M. K. Cooper, Austral. J. Chem. **22**, 1549 (1969).

minierung von 200% Kohlenmonoxid zu den stark farbigen Tetracarbonyl-(pyridin-carbaldehyd-(2)-imin)-metall(0)-Komplexen 7–9:



Alle Reaktionen verlaufen mit Ausbeuten über 80% (Tab. 2) und führen, wie osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen zeigen (Tab. 1), ausschließlich zu den monomeren Produkten 7–9. Die den Verbindungen 7–9 zukommende allgemeine Formel  $(\text{CO})_4\text{M}(\text{L}_1\text{L}_2)$  ist auch durch Analysenwerte (Tab. 1) sowie massenspektroskopisch (Tab. 5) belegt.

Wengleich für Pyridin-aldoxim-(2) (3e) mit Hilfe verschiedener, voneinander unabhängiger Methoden (*cis*-*anti*-Konfiguration nachgewiesen wurde<sup>13–16</sup>), führt seine Bestrahlung in Gegenwart von Metallcarbonylen überwiegend zu Zersetzungsprodukten. Wir erklären diesen Befund damit, daß der Ligand einer auch an anderen Oximen beobachteten photochemischen *anti-amphi*-Umlagerung<sup>17</sup>) unterliegt; daneben dürfte das Oxim eine photoinduzierte Beckmann-Umlagerung erleiden<sup>18</sup>). In beiden Fällen kommt es zur Aufhebung der für die Chelatbildung erforderlichen Struktureinheit.

Es zeigte sich jedoch, daß der Komplex 8e in guten Ausbeuten entsteht, wenn man Molybdänhexacarbonyl (5) und Pyridin-aldoxim-(2) (3e) in einem siedenden Gemisch aus Äthanol und Norbornadien (4:1) umsetzt. Offensichtlich bildet sich primär der früher beschriebene Norbornadien-Komplex 10<sup>19,20</sup>), der dann durch den Angriff des zweizähligen Liganden unter Abspaltung des Diolefins in den luftstabilen, intensiv blaugrünen Komplex 8e übergeht:

<sup>13</sup>) S. Ginsberg und I. B. Wilson, J. Amer. chem. Soc. **79**, 481 (1957).

<sup>14</sup>) S. E. Forman, J. org. Chemistry **29**, 3323 (1964).

<sup>15</sup>) D. Hadži und L. Premru, Spectrochim. Acta **23A**, 35 (1967).

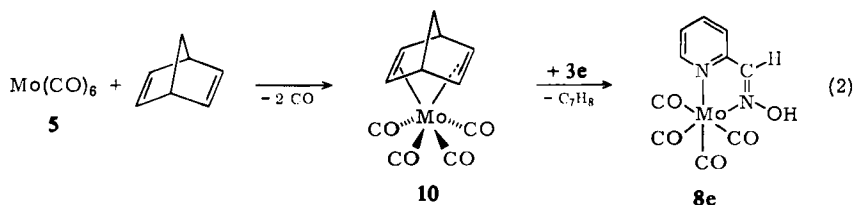
<sup>16</sup>) F. Holmes, G. Lees und A. E. Underhill, J. chem. Soc. [London] A **1971**, 999.

<sup>17</sup>) O. L. Brady und G. P. McHugh, J. chem. Soc. [London] **125**, 547 (1924).

<sup>18</sup>) J. H. Amin und P. deMayo, Tetrahedron Letters [London] **24**, 1585 (1963).

<sup>19</sup>) R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1266 (1959).

<sup>20</sup>) M. A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **1961**, 2037.



Die diamagnetischen Komplexe 7–9 kristallisieren in großflächigen Tafeln oder langen Nadeln und zeigen in dieser Form kräftigen Metallglanz. Weitere Eigenschaften sind in Tab. 2 zusammengestellt.

### Infrarot-Spektren

Wie nach gruppentheoretischen Berechnungen für Moleküle der allgemeinen Formel  $(\text{CO})_4\text{M}(\text{L}_1\text{L}_2)$  (Punktgruppe  $\text{C}_s$ ) zu erwarten ist <sup>21, 22</sup>, erscheinen in den IR-Spektren der neu dargestellten Komplexe alle vier möglichen CO-Streckschwingungen (Tab. 3). Die Lagen und Intensitäten der Banden stimmen mit denen analog gebauter Komplexe, wie etwa  $(\text{CO})_4\text{Mdipy}$  <sup>23, 24</sup> oder  $(\text{CO})_4\text{Mphen}$  <sup>25</sup>, überein (dipy = 2.2'-Dipyridyl; phen = 1.10-Phenanthrolin).

Die über die Stickstoffatome erfolgende Bindung der demnach notwendigerweise in (*cis*)-*anti*-Konfiguration vorliegenden Schiffischen Basen 3a–e an das Zentralmetall sollte eine Erniedrigung der Bindungsordnung innerhalb der Azomethin-Gruppierung zur Folge haben. Das äußert sich in langwelligen Verschiebungen der C=N-Valenzfrequenzen in den IR-Spektren der Komplexe 7–9 um durchschnittlich 35/cm gegenüber den freien Liganden (Tab. 3). Die Intensitäten dieser Banden sind infolge Komplexbildung stark abgeschwächt.

### Elektronenspektren

(hierzu Abbild. 1)

Die bemerkenswerteste Eigenschaft der neuen Verbindungen 7–9 ist ihre besonders in Lösung hervortretende starke Farbigeit. Die molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  der Lichtabsorption im sichtbaren Spektralbereich nehmen in den Maxima Werte bis zu 9500 [l/Mol·cm] an (Tab. 4). Darüber hinaus beobachtet man starke Solvatochromie-Effekte: Der Übergang vom unpolaren Lösungsmittel n-Hexan zum polaren Lösungsmittel Dimethylsulfoxid ergibt hypsochrome Verschiebungen der farbbestimmenden Übergänge um Beträge bis zu  $\Delta\nu_1 = 4000/\text{cm}$  (vgl. Abbild. 1). Dagegen erfahren die kürzerwellig liegenden Absorptionsmaxima dabei kaum Frequenzänderungen.

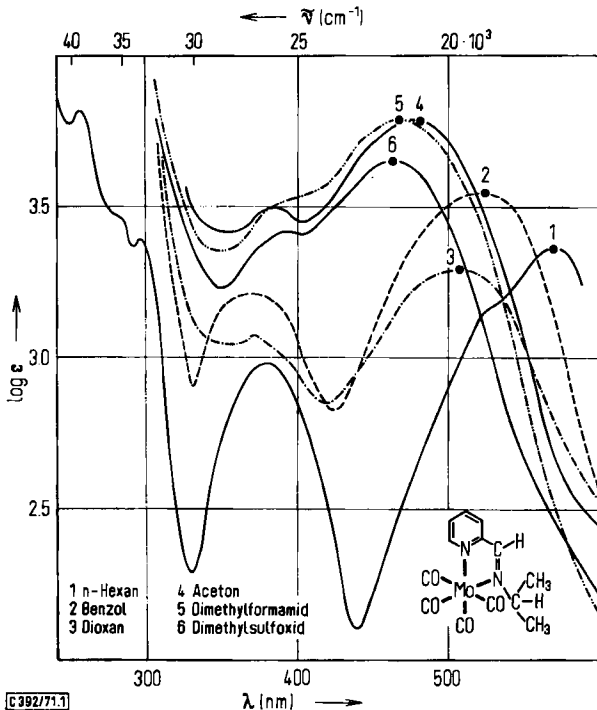
<sup>21)</sup> F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4437 (1962).

<sup>22)</sup> F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, Inorg. Chem. **2**, 533 (1963).

<sup>23)</sup> E. W. Abel, M. A. Bennett und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **1959**, 2323.

<sup>24)</sup> M. H. B. Stiddard, J. chem. Soc. [London] **1962**, 4712.

<sup>25)</sup> D. G. Hendricker und T. E. Reed, Inorg. Chem. **8**, 685 (1969).



Abbild. 1. Elektronenspektren der Verbindung **8b** in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

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 bis 4.3 kcal/Mol, während sich beim Übergang von Molybdän zu Wolfram als Zentralmetall nur Energieänderungen von maximal 2.3 kcal/Mol ergeben.

### Massenspektren

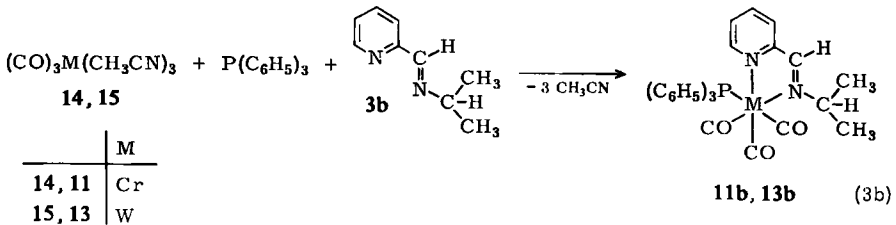
Beim Zerfall der Komplexe **7–9** im Massenspektrometer werden zunächst vorwiegend die CO-Gruppen abgespalten. Die zugehörige Fragmentierungssequenz des Molekül-Ions  $[M]^+$  ist in fast allen Spektren vollständig (Tab. 5). Das Bruchstück  $[M]^+ - 4\text{CO}$  tritt durchwegs mit außerordentlich hoher Intensität auf.

Anschließend erfolgt der schrittweise Abbau der noch zweizählig an das Zentralmetall gebundenen Schiffischen Base. Nachstehendes Zerfallsschema ist durch das Auftreten der entsprechenden Ionen gesichert:

Danach erfolgt zunächst aus I die Abspaltung der Gruppe R unter Bildung des Fragment-Ions II. Ist  $R = i\text{-C}_3\text{H}_7$ , so verliert I primär die beiden Methylgruppen gemeinsam mit dem H-Atom der CH-Gruppe, was zu intensiven Peaks der jeweiligen Massenzahlen  $[M^*]^+ - 31$  führt. Unter HCN-Eliminierung wird im nächsten Schritt



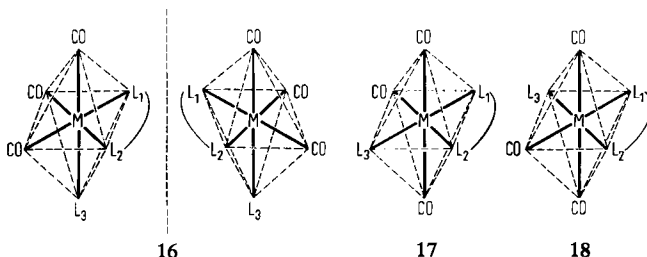
Verbindungen von Chrom und Wolfram arbeitet man besser nach folgendem, von den Tricarbonyl-tris(acetonitril)-metall(0)-Komplexen **14** und **15**<sup>27)</sup> ausgehenden „Eintopfverfahren“ (Gl. (3b)):



Die intensiv farbigen, diamagnetischen Komplexe **11b–13b** zersetzen sich bei Luftzutritt langsam und sind, besonders in gelöster Form, nur unter Stickstoffschutz haltbar (Tab. 6).

#### Infrarot-Spektren

Im Rahmen unserer Untersuchungen interessierte in erster Linie die Position des  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Liganden im Koordinationsoktaeder. Neben der asymmetrischen *cis*-Anordnung **16** sind die *trans*-Anordnungen **17** und **18** mit der Symmetrie  $\text{C}_s$  möglich. Da für alle drei Strukturen je drei IR-aktive  $\nu_{\text{CO}}$ -Schwingungen zu erwarten sind, ist eine Entscheidung zwischen **16**, **17** und **18** aufgrund der Anzahl der IR-aktiven Schwingungen nicht zu treffen. Die Verwendung der Tris(acetonitril)-Komplexe **14** und **15**, die *all-cis*-Struktur besitzen<sup>28)</sup>, beim „Eintopfverfahren“ sowie die Beobachtung, daß die Substitution einer zu einem starken Donorliganden *trans*-ständigen CO-Gruppe aus elektronischen Gründen in der Regel nicht eintritt<sup>29–31)</sup>, gibt allerdings zu der Vermutung Anlaß, daß auch in den Komplexen **11b–13b** die Liganden  $\text{L}_1\text{L}_2$  und  $\text{L}_3$  in *cis*-Stellung zueinander stehen.



<sup>27)</sup> D. P. Tate, W. R. Knipple und J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1**, 433 (1962).

<sup>28)</sup> B. L. Ross, J. G. Grasselli, W. M. Ritchey und H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* **2**, 1023 (1963).

<sup>29)</sup> E. W. Abel und G. Wilkinson, *J. chem. Soc. [London]* **1959**, 1501.

<sup>30)</sup> M. H. B. Stiddard, *J. chem. Soc. [London]* **1963**, 756.

<sup>31)</sup> L. W. Houk und G. R. Dobson, *J. chem. Soc. [London]* **1966**, 317.

### Elektronenspektren

Die Elektronenspektren der Komplexe **11b**–**13b** zeigen große Ähnlichkeit mit denen der Verbindungen **7**–**9**. Bei größenordnungsmäßiger Übereinstimmung der molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  sind die den Anregungsenergien der farbbestimmenden Übergänge entsprechenden Frequenzen bathochrom um mindestens 3200/cm gegenüber den Ausgangsverbindungen **7**–**9** verschoben (Tab. 7).

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sowohl der freien Schiffschen Base **3b** als auch der Metallkomplexe **7b**–**9b** erscheinen die Protonen der enantiotopen<sup>32)</sup> Methylgruppen des Isopropylrestes infolge Kopplung mit dem H-Atom der CH-Gruppe in Form eines Dubletts. Für die trisubstituierten Verbindungen **11b**–**13b** kommen, wie erwähnt, die *cis*- und *trans*-Strukturen **16** bzw. **17** und **18** in Frage, die mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie unterschieden werden können. Aufgrund der Symmetrieebenen in **17** und **18** sind die beiden Methylgruppen des Isopropylrestes enantiotrop. Sie sollten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, wie im Falle von **3b** und **7b**–**9b**, nur jeweils ein Dublett ergeben. In der asymmetrischen Struktur **16** dagegen sind die beiden *gem*-Methylgruppen des Isopropylrestes diastereotop<sup>32)</sup> und damit magnetisch nicht-äquivalent. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sollten daher zwei Dubletts auftreten<sup>33)</sup>.

Der Bereich der Methylprotonen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe **11b** bis **13b** enthält jeweils zwei Dubletts (Tab. 8). Im 60-MHz-Spektrum von **13b** besitzen die vier Signale annähernd gleiche Intensität und sind nahezu äquidistant. Die Zuordnung zusammengehöriger Linienpaare und die Bestimmung der Kopplungskonstante  $J_{CH_3-CH}$  zu 5.8 Hz gelang durch Aufnahme eines Spektrums bei 100 MHz.

Das Auftreten der magnetischen Nichtäquivalenz in den Spektren der Komplexe **11b**–**13b** beweist die *cis*-Stellung der drei CO-Liganden. Die trisubstituierten Verbindungen **11b**–**13b** gehören damit dem Verbindungstyp **2** an. Versuche, Komplexe dieser Art in die optischen Antipoden zu spalten, sind im Gange.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Hilfe, Herrn Dr. J. Müller, Technische Universität München, für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Dr. G. Herzog, Universität Regensburg, für die Aufnahme der Elektronenspektren.

<sup>32)</sup> K. Mislow, Einführung in die Stereochemie, S. 68, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1967.

<sup>33)</sup> M. v. Gorkom und G. E. Hall, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **22**, 14 (1968).



## Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und vor Luftzutritt geschützt. — Die Elektronenspektren der Verbindungen wurden in Uvasolen der Fa. E. Merck, Darmstadt, mit einem Cary-14-Recording-Spectrophotometer aufgenommen, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Infrarotgitterspektrometer Modell 325.

1. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Schiffischen Basen des Pyridin-carbaldehyds-(2) (3a—d)*: Äquimolare Mengen destillierten *Pyridin-carbaldehyds-(2)*<sup>34)</sup> (Fraktion 75 bis 76°/18 Torr) und reinen *Amins* werden gemischt und 30 Min. bei 80° gerührt. Anschließend wird Toluol zugesetzt (5 ccm/mMol) und das entstandene Reaktionswasser azeotrop entfernt. Das als zähes Öl anfallende Kondensationsprodukt nimmt man in Äther auf und trocknet es über wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Mehrmaliges Umkristallisieren bei Temperaturen zwischen -10 und -80° führt zu den reinen *Schiffischen Basen* 3a—d, die entweder als farblose, nadelförmige Kristalle oder als blaßgelbe, zähe Öle anfallen.

2. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Tetracarbonyl-(pyridin-carbaldehyd-(2)-imin)-metall(0)-Komplexe (7—9)*: 10 mMol der *Hexacarbonyle* von *Chrom*, *Molybdän* bzw. *Wolfram* (4—6) und 10 mMol der entsprechenden *Schiffischen Base des Pyridin-carbaldehyds-(2) (3a—d)* werden in 60 ccm Benzol gelöst und in einer Tauchlampenapparatur mit Innenkühlung bis zur Abspaltung von 200% CO der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht<sup>35)</sup>

Tab. 1. Analytische Daten der Tetracarbonyl-(pyridin-carbaldehyd-(2)-imin)-metall(0)-Komplexe (7—9)

Verbindung	Summenformel	Mol.-Gew. <sup>a)</sup> (osmometr. in Benzol)	Analysenwerte			
			C	H	N	M
7a	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cr	Ber. 284.2	Ber. 46.49	2.84	9.86	18.30
		Gef. 284	Gef. 46.63	2.93	9.82	17.83
7b	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cr	Ber. 312.2	Ber. 50.01	3.87	8.97	16.65
		Gef. 310	Gef. 50.16	4.05	9.08	16.32
7c	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cr	Ber. 352.3	Ber. 54.55	4.58	7.95	14.76
		Gef. 360	Gef. 54.61	4.68	8.08	15.13
7d	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cr	Ber. 346.3	Ber. 55.50	2.91	8.09	15.02
		Gef. 347	Gef. 55.69	3.01	8.03	15.09
8a	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Mo	Ber. 328.1	Ber. 40.26	2.46	8.54	
		Gef. 337	Gef. 40.32	2.37	8.60	
8b	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Mo	Ber. 356.2	Ber. 43.85	3.40	7.86	
		Gef. 359	Gef. 44.14	3.50	7.78	
8d	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Mo	Ber. 390.2	Ber. 49.25	2.58	7.18	
		Gef. 398	Gef. 49.42	2.69	6.90	
8e	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Mo	Ber. 330.1	Ber. 36.38	1.83	8.49	
		Gef. 337	Gef. 36.65	1.88	8.54	
9a	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> W	Ber. 416.0	Ber. 31.76	1.94	6.73	
		Gef. 417	Gef. 31.99	2.02	6.82	
9b	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> W	Ber. 444.1	Ber. 35.16	2.72	6.31	
		Gef. 445	Gef. 35.42	2.83	6.27	
9d	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> W	Ber. 478.1	Ber. 40.17	2.19	5.86	
		Gef. 492	Gef. 40.24	2.48	5.91	

a) Knauer-Dampfdruckosmometer.

<sup>34)</sup> Präparat der Fa. Fluka, Buchs (Schweiz).

<sup>35)</sup> Hochdruckbrenner HPK 125 Watt, BA 15D/Typ 57203 B der Fa. Philips.

ausgesetzt. Die undurchsichtige karminrote bis tiefviolette Lösung wird eingedampft. 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  $-35^{\circ}$  zur Kristallisation gebracht. Analysenrein erhält man die Verbindungen, wenn man sie an einer wassergekühlten, mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Benzol}$ <sup>36)</sup> beschickten Chromatographie-Säule reinigt und anschließend aus Äthanol/Methylenchlorid umkristallisiert. 24stdg. Trocknen am Hochvak. bei  $50-65^{\circ}$  ist notwendig, da die Verbindungen hartnäckig Lösungsmittel festhalten.

Tab. 2. Ausbeuten und Eigenschaften der Tetracarbonyl-(pyridin-carbaldehyd-(2)-imin)-metall(0)-Komplexe (7-9)

Verbindung	Ausb. (% <sub>0</sub> , bez. auf 4-6)	Schmp. (Heizblock, unkorrigiert)	Eigenfarbe	Metallglanz
7a	96	126-127°	pechschwarz	stahlblau
7b	93	121°	olivgrün	grün
7c	97	275° (Zers.)	blauschwarz	stahlblau
7d	87	261° (Zers.)	goldbraun	bronze
8a	89	128°	karminrot	grün
8b	90	135°	rostfarben	grün
8d	96	152° (Zers.)	braunrot	bronze
8e	84	158° (Zers.)	blaugrün	grün
9a	98	164°	goldbraun	gold
9b	83	154°	smaragdgrün	grün
9d	91	174° (Zers.)	olivgrün	grün

Tab. 3. IR-Spektren der Tetracarbonyl-(pyridin-carbaldehyd-(2)-imin)-metall(0)-Komplexe (7-9) im Bereich der  $\nu_{\text{CO}}$ - und der  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Schwingungen<sup>a)</sup>

Verbindung	$\nu_{\text{CO}}$ -Frequenzen				$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Frequenzen freier Ligand	Metallkomplex
7a	2008 s	1910 vs	1891 s	1837 s	1638 vs	1608 w
7b	2008 s	1810 vs	1885 s	1834 s	1640 vs	1607 w
7c	2007 s	1907 vs	1887 s	1828 s	1645 vs	1606 w
7d	2006 s	1911 vs, sh, br	b)	1843 s	1660 vs	1602 w
8a	2015 s	1911 vs	1886 s	1836	1638 vs	1608 w
8b	2020 s	1915 vs, sh	b)	1844 s	1640 vs	1608 w
8d	2014 s	1915 vs	1888 s	1842 s	1660 vs	1604 w
8e	2015 s	1915 vs	1889 s	1840 s	c)	1604 w
9a	2007 s	1902 vs, sh	b)	1835 s	1638 vs	1605 w
9b	2006 s	1908 vs, sh	b)	1835 s	1640 vs	1596 w
9d	2008 s	1901 vs	1880 s	1831 s	1660 vs	1607 w

a) in  $\text{cm}^{-1}$ ; Chloroform-Lösung.

b) nur als Schulter erkennbar.

c) eindeutige Zuordnung nicht möglich<sup>16)</sup>.

w = schwach, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter, br = breit.

<sup>36)</sup> Aluminiumoxid W 200 neutral (4% Wasser, Akt. II) der Fa. Woelm, Eschwege.

Tab. 4. Frequenzen  $\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] und molare Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  [l/Mol·cm] der Absorptionsmaxima der Tetracarbonyl-(pyridin-carbaldehyd-(2)-imin)-metall(0)-Komplexe (7–9)

Verbindung	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_1$	$\nu_2$
	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$
	n-Hexan		Benzol		Aceton	
<b>7a</b>	16450	24890	17790	25610	19810	
	1924	1172	7170	3650	5580	
<b>7b</b>	16450	25610	17860	25900	19340	
	1915	1875	4645	2735	3440	
<b>7c</b>	16450	25020	17860	25790	19400	
	2575	2675	5200	3160	3008	
<b>7d</b>	15550	23980	16620	25810	18000	
	2380	1750	6220	3542	5108	
<b>8a</b>	17380	26100	18970	26860	20610	
	2236	990	8060	3500	6660	
<b>8b</b>	17480	26380	19040	26970	20960	26040
	2355	1012	3608	1675	6049	2890
<b>8d</b>	16850	25980	17700	a)	19350	
	2483	1285	6010		5540	
<b>8e</b>	b)		18320	26740	20370	25840
			6490	3040	9000	3800
<b>9a</b>	17200	26120	18450	26830	20100	
	1815	1250	4600	2260	8300	
<b>9b</b>	17330	26300	18500	27000	20130	
	2100	650	9530	3618	7155	
<b>9d</b>	16930	26220	18220	26950	20060	
	2300	1230	7200	3060	8600	

a) nur als Schulter angedeutet.

b) in n-Hexan unlöslich.

3. *Tetracarbonyl-(pyridin-aldoxim-(2))-molybdän(0)* (**8e**): 10 mMol (2.64 g) *Molybdänhexacarbonyl* (**5**) und 10 mMol (1.22 g) *Pyridin-aldoxim-(2)*<sup>34)</sup> (**3e**) werden in einem Gemisch aus 60 ccm Äthanol und 15 ccm *Norbornadien* gelöst und 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Entfernen flüchtiger Anteile i. Wasserstrahlvak. wird das ölige, rotbraune Rohprodukt in 5 ccm Methylchlorid aufgenommen und an Silicagel<sup>37)</sup> mit Benzol als Laufmittel von Nebenprodukten abgetrennt. Umkristallisation der in der zweiten von insgesamt drei wandernden Zonen enthaltenen Substanz aus 20 ccm heißem Äthanol liefert stahlblaue Nadeln von **8e**.

4. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Tricarbonyl-triphenylphosphin-(pyridin-carbaldehyd-(2)-imin)-metall(0)-Komplexe (11b–13b)*

*Variante A:* 10 mMol der *Tetracarbonyl-(pyridin-carbaldehyd-(2)-imin)-metall(0)-Komplexe 7b–9b* und 13 mMol (3.41 g) *Triphenylphosphin* werden in 50 ccm Toluol gelöst und solange unter Rückfluß gekocht, bis sich in einer mit der Apparatur über ein Stocksches Ventil verbundenen Gasbürette die berechnete Menge (10 mMol) *Kohlenmonoxid* gesammelt hat. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab und entfernt überschüssiges Triphenylphosphin durch 20stdg. Extraktion mit siedendem Cyclohexan. Umkristallisation aus Aceton führt zu

<sup>37)</sup> Silicagel 0.05–0.20 mm der Fa. Merck, Darmstadt; bei 150° ausgeheizt und N<sub>2</sub>-gesättigt.

Tab. 5. Massenspektren der Tetracarbonyl-(pyridin-carbaldehyd-(2-imin)-metall(0)-Komplexe (7-9)<sup>a,b</sup>

Verbindung	$m/e$ -Werte: rel. Int. [%]	$[M]^+$	$[M]^+-CO$	$[M]^+-2CO$	$[M]^+-3CO$	$[M]^+-4CO$ (= $[M^*]^+$ )	$[M^*]^+-3I$	$[M^*]^+-R$	$[M-NC_5H_4]^+$	$M^+$
<b>7a</b>		284	256	228	200	172		157	130	52
		20	2	2	18	100		10	41	37
<b>7b</b>		312	284	256	228	200		157		52
		10	1	1	10	58		12		33
<b>7c</b>		352	--	--	268	240		157	130	52
		15			19	100		14	43	46
<b>7d</b>		346	318	290	262	234		e)	130	52
		18	1	2	33	55			24	100
<b>8a</b>		330	302	274	246	218			176	98
		39	50	44	72	72			34	100
<b>8b</b>		358	330	302	274	246	215	203	176	98
		55	25	74	83	100	70	25	52	36
<b>8d</b>		392 <sup>d)</sup>	364	--	308	280				--
<b>9a</b>		416	388	360	332	304			e)	184
		40	33	53	19	100				12
<b>9b</b>		444	416	388	360	332	301	289	262	--
		40	28	100	72	53	74	28	48	--
<b>9d</b>		478	450	422	294	266		289	262	184
		34	8	10	43	100		19	60	23

a) Gerät Atlas CH 4; Ionenquelle TO4; nominale Elektronenenergie  $P = 50$  eV.b)  $[M]^+ =$  Molekül-Ion;  $[M^*]^+ = [M]^+ - 4CO$ ;  $M^+ = Cr^+$ ,  $Mo^+$  bzw.  $W^+$ .

c) eindeutige Zuordnung nicht möglich.

d) Probe zersetzt sich während der Aufnahme des Spektrums; deshalb können die relativen Intensitäten der Peaks nicht angegeben werden.

den analysenreinen Komplexen **11b**–**13b**. 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.

Tab. 6. Darstellung und Eigenschaften der Tricarbonyl-triphenylphosphin-(pyridin-carbaldehyd-(2)-imin)-metall(0)-Komplexe (**11b**–**13b**)

Verbindung	Darst. (Variante)	Ausb. (%)	Schmp. (Heizblock, unkorrigiert)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysenwerte			
					C	H	N	M
<b>11b</b>	B	57	122° blaugüne Nadeln	C <sub>30</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PCr (546.5)	Ber. 65.93 Gef. 66.14	4.98 4.98	5.13 5.15	9.51 9.42
<b>12b</b>	A	98	198° (Zers.) lilafarben, feinkristallin	C <sub>30</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PMo (590.5)	Ber. 61.02 Gef. 61.15	4.61 4.52	4.74 4.79	
<b>13b</b>	B	63	188° (Zers.) violette Nadeln	C <sub>30</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PW (678.4)	Ber. 53.10 Gef. 53.08	3.99 4.04	4.13 4.42	

Tab. 7.  $\nu_{CO}$ -Schwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ , aufgenommen in KBr] sowie Frequenzen  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] und molare Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  [ $\text{l}/\text{Mol} \cdot \text{cm}^{-1}$ ] der Absorptionsmaxima der Tricarbonyl-triphenylphosphin-(pyridin-carbaldehyd-(2)-imin)-metall(0)-Komplexe (**11b**–**13b**) [in Aceton-Lösung]

Verbindung	$\nu_{CO}$ -Frequenzen			$\nu$	$\epsilon$
<b>11b</b>	1901 vs	1813 s	1781 vs	16000	2785
<b>12b</b>	1906 vs	1812 s	1778 vs	17750	3090
<b>13b</b>	1935 vs	1847 s	1815 vs	17100	3040

s = stark, vs = sehr stark.

Tab. 8.  $^1\text{H-NMR}$ -Parameter von (Pyridin-carbaldehyd-(2)-imin)-Komplexen<sup>a)</sup>

Verbindung	$\tau$ [in ppm] <sup>b)</sup> [Dublett]	$J_{H_3C-CH}$ [in Hz]	Lösungsmittel
<b>3b</b>	8.77	6	Aceton-d <sub>6</sub>
<b>7b</b>	8.75	6.5	Pyridin-d <sub>5</sub>
<b>11b</b>	8.70	6	Pyridin-d <sub>5</sub>
	8.40	6	
<b>8b</b>	8.87	6.5	Aceton-d <sub>6</sub>
<b>12b</b>	8.37	6	Pyridin-d <sub>5</sub>
	8.67	6	
<b>9b</b>	8.40	6.5	Pyridin-d <sub>5</sub>
<b>13b</b>	8.47	6	Dimethylsulfoxid-d <sub>6</sub>
	8.53	6	
<b>13b</b> <sup>b)</sup>	8.52	5.8	Dimethylsulfoxid-d <sub>6</sub>
	8.58	5.8	

a) Gerät Varian T 60; Betriebsfrequenz 60 MHz.

b) Gerät Varian XL-100; Betriebsfrequenz 100 MHz.

c) gegen int. TMS als Standard.

Variante B: 10 mMol der Tricarbonyl-tris(acetonitril)-metall(0)-Komplexe **14** bzw. **15**<sup>27)</sup> werden in 60 ccm Äther gelöst und bei  $-10^\circ$  unter kräftigem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 13 mMol (1.92 g) der *Schiffschen Base* **3b** sowie 13 mMol (3.41 g) *Triphenyl-*

*phosphin* in 40 ccm Äther versetzt. Die Farbe der ursprünglich blaßgelben Lösung schlägt sofort nach violett um. Nach 1 stdg. Rühren bei Raumtemperatur entfernt man das Lösungsmittel bei 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 5 ccm Tetrahydrofuran suspendiert und durch Chromatographie an einer 2 m langen wassergekühlten Silicagel-Säule<sup>37)</sup> mit Tetrahydrofuran als Laufmittel aufgetrennt und gereinigt. Nach anschließender Umkristallisation aus Aceton und mehrstündigem Trocknen am Hochvak. bei 50–60° sind die in metallglänzenden Nadeln anfallenden Verbindungen **11 b** und **13 b** analysenrein.

[392/71]