

Henri Brunner und Wolfgang Anton Herrmann

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

## Optisch aktive Azomethin-Derivate von Tricarbonyl-(cyclopentadienyl)molybdän- und -wolframchlorid

Aus dem Fachbereich Chemie der Universität Regensburg

(Eingegangen am 26. Juni 1972)

Die Umsetzungen der Schiffschen Basen von Pyridin-2-carbaldehyd **5a–e** mit den Tricarbonyl(cyclopentadienyl)chloriden von Molybdän **6** und Wolfram **7** ergeben kationische Komplexe mit asymmetrischen Metallatomen. Die Verbindungen können in Form der Chloride **8** und **9** bzw. der Hexafluorophosphate **10** und **11** isoliert werden. Die IR- und Elektronenspektren der neuen Verbindungen sind angegeben. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erweisen sich die Methylgruppen der Isopropyl-Verbindung **10b** als diastereotop. (–)-1-Phenyläthylamin als Aminkomponente in den Azomethin-Komplexen **10e** und **11e** führt zum Auftreten diastereomerer Formen, die durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden können. Die neuen optisch aktiven Verbindungen **12–15** zeichnen sich durch hohe Stabilität der tetragonal-pyramidalen Konfiguration aus.

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

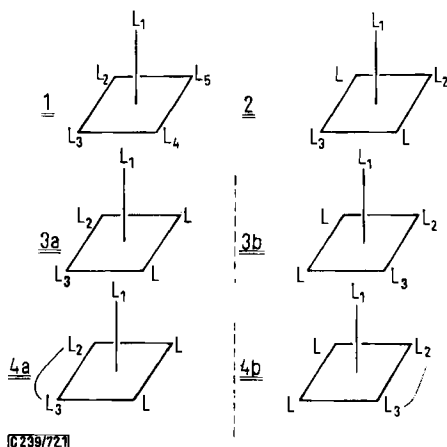
#### Optically Active Azomethine Derivatives of Tricarbonyl(cyclopentadienyl)molybdenum and -tungsten Chloride

The reactions of Schiff bases of pyridine-2-carbaldehyde **5a–e** with the tricarbonyl(cyclopentadienyl) chlorides of molybdenum **6** and tungsten **7** yield cationic complexes with asymmetric metal atoms. The compounds can be isolated as the chlorides **8** and **9** or the hexafluorophosphates **10** and **11**, respectively. The i. r. and electronic spectra of the new compounds are reported. The <sup>1</sup>H n.m.r. spectrum shows that the methyl groups of the isopropyl compound **10b** are diastereotopic. (–)-1-phenylethylamine as amine component in the azomethine complexes **10e** and **11e** leads to diastereoisomeric species, which can be separated by fractional crystallisation. The new optically active compounds **12–15** have a remarkably high stability of the tetragonal-pyramidal configuration.

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

<sup>1)</sup> XII. Mitteil.: H. Brunner und E. Schmidt, J. organomet. Chem. 36, C 18 (1972).

Bestimmte Isomere lassen sich in beiden Fällen nur isolieren, wenn Vereinfachungen vorgenommen werden: Sind z. B. in einem tetragonal-pyramidal konfigurierten 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 **b** enantiomer sind. Verwendet man anstelle von  $L_2$  und  $L_3$  einen unsymmetrischen Chelatliganden  $L_2L_3$ , so kann man die *trans*-Formen **2** ausschließen, ohne die Chiralität der *cis*-Formen **4a** und **b** aufzuheben.



[6239/77]

Als Ausgangsverbindungen für die Darstellung von Metallkomplexen des Typs **4** eignen sich die Tricarbonyl(cyclopentadienyl)halogenide von Molybdän<sup>2,3)</sup> und Wolfram<sup>3)</sup>. Sie reagieren mit zahlreichen Stickstoff<sup>4-7)</sup> und Phosphorliganden<sup>5-9)</sup> unter CO- und/oder Cl-Eliminierung zu stabilen kationischen oder neutralen Komplexen.  $C_5H_5(CO)Mo[(C_6H_5)_2PCH_2-CH_2P(C_6H_5)_2]Cl$  besitzt tetragonal-pyramidale Struktur<sup>10)</sup>, in der sich der Cyclopentadienyl-Rest ebenso wie in Tricarbonyl(cyclopentadienyl)molybdänchlorid<sup>11)</sup> sowie allen anderen untersuchten Komplexen dieser Art<sup>12-18)</sup> an der Spitze des Koordinationspolyeders befindet.

2) T. S. Piper und G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. **3**, 104 (1956).

3) C. E. Coffey, J. inorg. nuclear Chem. **25**, 179 (1963).

4) E. Moser, Dissertation, Univ. München 1963.

5) E. O. Fischer und E. Moser, J. organomet. Chem. **2**, 230 (1964).

6) E. O. Fischer und E. Moser, J. organomet. Chem. **5**, 63 (1966).

7) P. M. Treichel, K. W. Barnett und K. L. Shubkin, J. organomet. Chem. **7**, 449 (1967).

8) C. White und R. J. Mawby, Inorg. chim. Acta [Padova] **4**, 261 (1970).

9) R. J. Haines, R. S. Nyholm und M. H. B. Stiddard, J. chem. Soc. [London] A **1967**, 94.

10) J. H. Cross und R. H. Fenn, J. chem. Soc. [London] A **1970**, 3019.

11) S. Chaiwasie und R. H. Fenn, Acta crystallogr. [Copenhagen] **24B**, 525 (1968).

12) F. C. Wilson und D. P. Shoemaker, J. chem. Physics **27**, 809 (1957).

13) M. J. Bennett und R. Mason, Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 273.

14) M. R. Churchill und J. P. Fennessey, Inorg. Chem. **6**, 1213 (1967).

15) J. E. O'Connor und E. R. Corey, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3930 (1967).

16) M. R. Churchill und J. P. Fennessey, Inorg. Chem. **7**, 953 (1968).

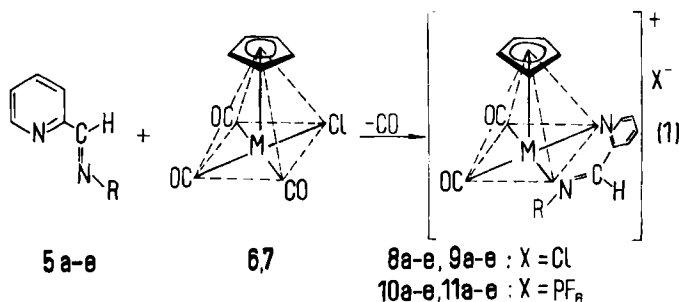
17) J. B. Wilford und H. M. Powell, J. chem. Soc. [London] A **1969**, 8.

18) 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.

## Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(pyridin-2-carbaldehydimin)metallchloride und -hexafluorophosphate

### Darstellung und Eigenschaften

Schiffsche Basen des Pyridin-2-carbaldehyds substituieren in den Hexacarbonylen von Chrom, Molybdän und Wolfram zwei *cis*-ständige Carbonylliganden<sup>19)</sup>. Erhitzt man die Tricarbonyl(cyclopentadienyl)metallchloride von Molybdän **6** oder Wolfram **7** mit Pyridin-2-azomethin-Verbindungen **5a–e** mehrere Stunden in Benzol unter Rückfluß, so bilden sich unter Abspaltung einer CO-Gruppe und Verdrängung des Chlorid-Ions in die äußere Koordinationssphäre gemäß Gl. (1) die intensiv farbigen Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(pyridin-2-carbaldehydimin)metallchloride **8a–e** bzw. **9a–e**.



	6, 8, 10	7, 9, 11
M	Mo	W

a	b	c	d	e
R   CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )

C 239/72.2

Leitfähigkeitsmessungen in Aceton, Wasser und Dimethylsulfoxid bestätigen den Elektrolytcharakter der in stark polaren Lösungsmitteln gut löslichen, in Äther und Benzol dagegen unlöslichen Reaktionsprodukte. Da die Komplexe **8a–e** und **9a–e** nur schwer analysenrein zu erhalten sind, isolierten wir die Kationen durch quantitative Fällung mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> als PF<sub>6</sub>-Salze (**10a–e** und **11a–e**). Die spezifischen Leitfähigkeiten der Komplexe sind größenordnungsmäßig mit den für NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> ermittelten Werten vergleichbar (Tab. 1).

Die diamagnetischen PF<sub>6</sub>-Salze **10a–e** und **11a–e** sind im kristallinen Zustand luftstabil, zersetzen sich jedoch in Lösung bei Einwirkung von Tageslicht und Luft-sauerstoff langsam unter Entfärbung und schwacher Zunahme der Leitfähigkeit.

In kristalliner Form zeigen die Komplexe kräftigen grünen Metallglanz.

<sup>19)</sup> H. Brunner und W. A. Herrmann, Chem. Ber. 105, 770 (1972).

Tab. 1. Spezifische Leitfähigkeiten  $\Lambda$  ( $\text{cm}^2/\Omega \cdot \text{Mol}$ ) der Dicarboxyl(cyclopentadienyl)-(pyridin-2-carbaldehydimin)metallchloride **8**, **9** sowie -hexafluorophosphate **10–15**<sup>a, b)</sup>

	$\Lambda_1$ Aceton	$\Lambda_2$ Wasser	$\Lambda_3$ Dimethyl- sulfoxid		$\Lambda_4$ Aceton	$\Lambda_5$ Dimethyl- sulfoxid
<b>8a</b>	172.3	139.0	32.2	<b>10a</b>	153.2	31.9
<b>8b</b>	142.5	111.3	32.2	<b>10b</b>	136.8	31.1
<b>8c</b>	123.8	c)	27.2	<b>10c</b>	165.8	29.5
<b>8d</b>	125.0	103.1	24.2	<b>10d</b>	158.0	29.0
<b>8e</b>	d)	d)	d)	<b>10e</b>	168.2	31.3
				<b>12</b>	167.9	31.0
				<b>14</b>	167.5	31.2
<b>9a</b>	d)	d)	d)	<b>11a</b>	155.0	30.6
<b>9b</b>	130.6	116.8	31.8	<b>11b</b>	154.9	30.4
<b>9c</b>	129.9	103.7	29.2	<b>11c</b>	161.3	29.8
<b>9d</b>	d)	d)	d)	<b>11d</b>	159.8	30.2
<b>9e</b>	d)	d)	d)	<b>11e</b>	169.8	30.6
				<b>13</b>	170.1	30.5
zum Vergleich:						
$\text{NH}_4\text{PF}_6$	179.5	113.8	35.3	<b>15</b>	170.0	30.6

a) Temp. 25.0°; 50 Hz Klemmenfrequenz.

b) Gemessen an ca.  $10^{-4}$  M Lösungen.

c) Probe zersetzt sich rasch.

d) Nicht bestimmt.

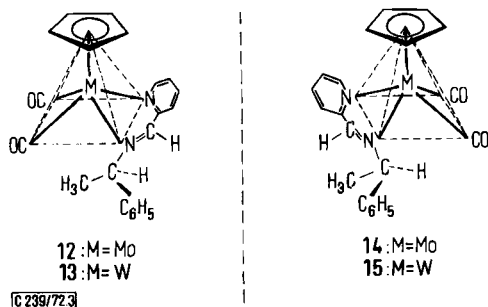
**Trennung der Diastereomerenpaare 12/14 bzw. 13/15**

Bei der Umsetzung von **6** bzw. **7** mit der Schiffschen Base **5e** aus Pyridin-2-carbaldehyd und (–)-1-Phenyläthylamin nach Gl. (1) entstehen die Diastereomerenpaare **12/14** bzw. **13/15**. Die Diastereomeren lassen sich aufgrund ihres unterschiedlichen Kristallisationsverhaltens voneinander trennen. Aus einer Lösung von **10e** in Aceton/Methylenchlorid/Äthanol (20 : 3 : 1) kristallisiert bevorzugt das bei 436 nm linksdrehende Isomere **14** aus; aus einer entsprechenden Lösung von **11e** scheidet sich dagegen das rechtsdrehende Isomere **13** in der kristallinen Fraktion ab. Nach fünf bis sechs Umkristallisationsschritten ändern sich die spezifischen Drehwerte (Tab. 2) nur noch geringfügig. Die diastereomeren Molybdän- und Wolfram-Verbindungen **12** und **14** sowie **13** und **15** stimmen in ihren IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und Elektronenspektren vollständig überein (Tab. 5–7).

Tab. 2. Spezifische Drehwerte  $[\alpha]_{\lambda}^{25}$  der diastereomeren Komplexe **12–15**<sup>a)</sup>

Verbindung	Drehwert $[\alpha]_{\lambda}^{25}$ bei $\lambda$				
	334	365	404	436	579 nm
<b>12</b>	+474°	+3043°	+1948°	+1871°	–819°
<b>14</b>	–620°	–4148°	–3176°	–2306°	+905°
<b>13</b>	+330°	+1417°	+2104°	+3052°	–322°
<b>15</b>	–290°	–1208°	–2010°	–2783°	+315°

a) Gemessen in Aceton;  $c = 0.07–0.14$  mg/ccm;  $d = 5$  cm.



### Infrarot-Spektren

Wegen der zahlreichen Absorptionen der komplexgebundenen Schiffischen Base ist eine vollständige Zuordnung aller infrarot-aktiven Normalschwingungen des Metall-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Systems der Komplexe 10–15 nicht möglich. Die zwischen 820 und 890/cm

Tab. 3. Infrarot-Spektren (cm<sup>-1</sup>) der Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(pyridin-2-carbaldehydimin)-Komplexe 10–15<sup>a)</sup>

	$\nu_{\text{CO}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> -Metall-Frequenzen					
10a	1983 vs 1916 vs	1612 m	3118 m, br	2933 m	1423 w	b)	b)	
10b	1985 vs 1902 vs	1611 m	3108 m	2930 w	1424 m	b)	b)	
10c	1972 vs 1888 vs 1960 vs 1878 s	1614 m, sh	3116 m		1426 m	b)	b)	
10c <sup>e)</sup>	1987 vs 1912 s							
10d	1993 vs 1906 vs	1606 m	3106 m, sh		1427 w, br, sh	1108 vw	1006 vw	
10e	1979 vs 1907 s	1612 w, sh	3113 m, sh		1426 m	b)	b)	
12	1981 vs 1909 vs	1611 m, sh	3112 m, sh		1427 m	1109 vw	1006 w	
13	1981 vs 1910 s	1614 m	3113 m, sh		1427 m	1106 vw	1000 w	
16 <sup>21,22)</sup>	2128 s	2041 vs 1980 m	3106 m		1427 m	1109 m	1012 m	
11a	1974 vs 1903 vs	1611 m	3105 m, br	2923 m	1422 m	b)	b)	
11b	1976 vs 1888 vs	1611 m	3108 m	2929 w	1420 m <sup>d)</sup>	b)	1007 w	
11c	1958 vs 1872 vs 1949 vs 1862 s	1613 m	3118 m—s		1421 m	b)	1004 w	
11c <sup>e)</sup>	1974 vs 1898 vs							
11d	1983 vs 1895 vs	1611 m	3110 m	2925 w	1424 m	1109 m	b)	
11e	1967 vs, sh 1893 vs 1609 m		3117 m		1418 m	b)	1005 vw	
14	1967 vs, sh 1894 vs 1608 m		3118 m		1418 m	b)	1005 vw	
15	1966 vs, sh 1893 vs 1609 m		3116 m		1417 m	b)	1006 vw	
17 <sup>21,22)</sup>	2128 s	2028 vs 1965 m	3115 m		1425 m—s	1109 m	1011 m	

<sup>a)</sup> Aufgenommen in KBr.

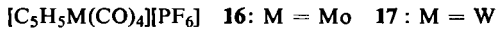
<sup>b)</sup> Eindeutige Zuordnung nicht möglich.

<sup>c)</sup> In Aceton-Lösung.

<sup>d)</sup> Bande unsymmetrisch, Schulter nicht sicher erkennbar.

vw = sehr schwach w = schwach m = mittelstark s = stark vs = sehr stark br = breit sh = Schulter

zu erwartenden Absorptionen ergeben mit den in diesem Bereich erscheinenden P–F-Streckschwingungen des Anions <sup>20)</sup> eine intensive, schlecht aufgelöste Bandengruppe. Zur Abschätzung des Einflusses, den der Chelat-Ligand auf die elektronischen Verhältnisse am Metall-Atom ausübt, eignet sich am besten ein Vergleich der IR-Spektren von **10**–**15** mit denen der analogen Verbindungen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_4][\text{PF}_6]$  <sup>21,22)</sup> (**16** und **17**). Dabei zeigt sich, daß die Einführung der Schiffschen Base in das Molekül

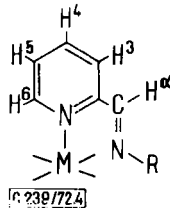


praktisch keine Veränderungen der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ringfrequenzen bei 1417–1427, 1106–1109 und 1006–1012/cm bewirkt. Dagegen sind die CO-Valenzschwingungen in **10**–**15** gegenüber  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_4][\text{PF}_6]$  um 100–170/cm nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Demzufolge wird die durch den starken Donorcharakter der beiden Stickstoffatome verursachte Erhöhung der Elektronendichte am Metallatom hauptsächlich von den CO-Gruppen übernommen. — In den IR-Spektren polykristalliner Proben von **10c** und **11c** beobachtet man eine Aufspaltung der beiden CO-Valenzschwingungen in je zwei Komponenten, die bei der Aufnahme der Spektren in Aceton-Lösung wieder verschwindet. — Die Erniedrigung der Bindungsordnung innerhalb der Azomethin-Gruppierung bei der Komplexbildung führt zu einer Abnahme der entsprechenden C=N-Valenzschwingungsfrequenz um etwa 30/cm (Tab. 3).

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

#### a) Das Pyridin-System

Die Protonen H<sup>3</sup>–H<sup>6</sup> des 2-substituierten Pyridin-Ringes stellen ein ABCX-System dar. Die zu erwartenden vier 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 mit  $J_{6,5} = 5.9$  Hz gehört zu Proton H<sup>6</sup>, das durch die Nachbarschaft des Heteroatoms am wenigsten abgeschirmt ist. Wie nach der Methode der 1. Näherung zu erwarten ist, ergibt das Proton H<sup>3</sup> 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 ähnlichen, symmetrischen Signalgruppen zu H<sup>4</sup> und H<sup>5</sup> gelingt mit Hilfe folgender Betrachtung: H<sup>4</sup> koppelt mit H<sup>3</sup> und H<sup>5</sup> nahezu

<sup>20)</sup> L. W. Daasch und D. C. Smith, *Analyt. Chem.* **23**, 853 (1961).

<sup>21)</sup> E. O. Fischer, K. Fichtel und K. Öfele, *Chem. Ber.* **95**, 249 (1962).

<sup>22)</sup> H. P. Fritz, *Habilitationsschrift*, S. 87f., Univ. München 1962.

gleich stark<sup>23,24</sup>). Da die weitere Aufspaltung durch *m*-Kopplung mit H<sup>6</sup> im Vergleich dazu gering ist ( $J_{4,6} < 2$  Hz), sollte H<sup>4</sup> 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<sup>5</sup> zusammenfallen (Intensitätsverhältnis 1:1:1:2:1:1:1).

Diese Überlegungen finden sich bestätigt, da die Beziehung  $J_{5,4} - J_{5,6} \approx J_{5,3}$  erfüllt ist. In allen Spektren ergibt sich beim Gang nach höherem Feld die Resonanzreihenfolge H<sup>6</sup>, H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup>, H<sup>5</sup> (Tab. 4). Nur in wenigen Fällen sind Signale teilweise überlagert, was eine vollständige Auswertung nicht mehr zuließ. Gegenüber den freien Liganden sind die Resonanzen der Komplexe um durchschnittlich 0.5 ppm nach tieferem Feld verschoben.

#### b) Das Imin-System

Die Schiffsche Base **5a** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für die Methylgruppe infolge Kopplung mit dem Imin-Proton H<sup>α</sup> ein Dublett, während das Imin-Proton durch Kopplung mit den Methylprotonen als Quartett erscheint ( $J_{\text{CH}_3, \text{H}^\alpha} = 1.7 - 1.8$  Hz). Beim Übergang von **5a** zu den Komplexen **10a** und **11a** beobachtet man eine signifikante Abnahme der Kopplungskonstanten  $J_{\text{CH}_3, \text{H}^\alpha}$  (Tab. 4). Ähnliche Effekte wurden beim Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von *N*-Methylbenzalimin mit dem zugehörigen Imonium-Ion gefunden<sup>25</sup>). 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<sup>26</sup>). 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 Donorcharakter Schiffscher Basen des Pyridin-2-carbaldehyds findet man in den Komplexen **10a, b, e** und **11a, b, e** eine Verschiebung der H<sup>α</sup>-Resonanz bis zu 0.8 ppm nach tieferem Feld im Vergleich zu den freien Liganden.

#### c) Magnetische Nichtäquivalenz

In den Komplexen **10b** und **11b** sollten infolge der Asymmetrie an den Metallatomen die beiden Methylgruppen des Isopropylrestes magnetisch nicht äquivalent sein<sup>27,28</sup>). Übereinstimmend damit weist das 100-MHz-Spektrum von **10b** im Methylbereich zwei gleich intensive Dubletts bei  $\tau = 8.40$  auf, deren Schwerpunkte nur 1.8 Hz voneinander getrennt sind. Die Kopplungskonstanten  $J_{\text{CH}_3, \text{CH}}$  betragen 6.6 Hz. Da die CH<sub>3</sub>-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.

<sup>23</sup>) W. Brügel, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **66**, 159 (1962).

<sup>24</sup>) L. M. Jackman und S. Sternhell, Spectrometric Identification of Organic Compounds, S. 145, Wiley & Sons, New York, London, Sydney 1967.

<sup>25</sup>) K. Tori, M. Ohtsuru und T. Kubota, Bull. chem. Soc. Japan **39**, 1089 (1966).

<sup>26</sup>) T. Kubota und M. Yamakawa, Bull. chem. Soc. Japan **36**, 1564 (1963).

<sup>27</sup>) D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. **708**, 36 (1967).

<sup>28</sup>) H. Brunner und E. Schmidt, Angew. Chem. **81**, 571 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 616 (1969).

Tab. 4. <sup>1</sup>H-NMR-Parameter der Dicarboxyl(cyclopentadienyl)(pyridin-2-carbaldehydimin)-Komplexe **10**, **11** und der freien Schiffischen Basen **5**: τ-Werte<sup>a)</sup>, Multiplizitäten<sup>b)</sup> und Kopplungskonstanten<sup>c)</sup>

	CH <sub>3</sub> (J <sub>CH<sub>3</sub>,H<sup>2</sup>)</sub>	CH <sub>3</sub> <sup>δ</sup> (J <sub>CH<sub>3</sub>,CH)</sub>	CH <sup>δ</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	N=CH	H <sup>3</sup> (m) (J <sub>3,4</sub> = J <sub>3,4</sub> )	H <sup>4</sup> (m) (J <sub>3,4</sub> )	H <sup>5</sup> (m) (J <sub>5,6</sub> )	H <sup>6</sup> (m) (J <sub>4,6</sub> )	Lösungs- mittel
<b>5a</b>	26.47 (1.7–1.8)				41.55	1.88	2.25 (~8)	2.67 (~5)	1.32 (~2)	Aceton-d <sub>6</sub>
<b>5a</b>	26.50 (1.7)				41.58	1.60	2.23 (7.3)	2.65 (4.8)	1.32 (1.7)	Dimethyl- formamid-d <sub>7</sub>
<b>5a</b>	26.53 (1.7)				41.52	d)	2.33	d)	1.30	Pyridin-d <sub>5</sub>
<b>10a</b>	25.67 (1.4)			13.95	41.08	1.42	1.68 (7.5–8)	2.30 (~6)	0.45 (~1.5)	Aceton-d <sub>6</sub>
<b>10a</b>	25.72 (1.4)			13.93	d)	d)	d)	2.37	d)	Dimethyl- formamid-d <sub>7</sub>
<b>10a</b>	25.85 (1.3)			14.17	41.37	1.70	2.05 (~7.5)	d) (~6)	0.70 (1.5–2)	Pyridin-d <sub>5</sub>
<b>11a</b>	26.00			14.30	41.47	1.85	2.18 (~8)	d) (~6)	0.83 (~1.5)	Pyridin-d <sub>5</sub>
<b>5b</b>		28.23 (6.5)	75.85		10.97	1.32	1.72 (~8)	2.17 (~5.5)	0.77 (~2)	Aceton-d <sub>6</sub>
<b>5b</b>		28.78 (6.5)	76.45		11.48	1.85	2.38 (~8)	2.82 (~5.5)	1.33 (~2)	Dimethyl- formamid-d <sub>7</sub>
<b>5b</b>		28.78 (6.5)	76.37		11.34	1.90	2.19 (~8)	2.62 (~5.5)	1.34 (~2)	Pyridin-d <sub>5</sub>
<b>10b<sup>e)</sup></b>		28.40 (6.6)	75.25	13.95	10.97	1.56	1.81 (7.8)	2.44 (5.9)	0.66 (1.5)	Aceton-d <sub>6</sub>
<b>10b</b>		28.53 (6.5–7)	75.45	14.08	11.01	1.65	2.05	d)	0.73	Pyridin-d <sub>5</sub>
<b>10b</b>		28.58 (6.5)	75.10	13.87	10.80	d)	d)	2.34 (5.5–6)	0.54	Dimethyl- formamid-d <sub>7</sub>
<b>11b</b>		28.38 (6.5–7)	d)	13.80	10.75	1.38	1.78	2.45	0.40	Aceton-d <sub>6</sub>
<b>11b</b>		28.40 (6.5–7)	75.05	13.73	10.67	1.41	1.76 (~7.5)	2.41 (~6)	0.40 (1.5–2)	Dimethyl- formamid-d <sub>7</sub>
<b>11b</b>		28.50 (~7)	75.20	13.95	10.85	1.62	2.12 (~8)	d) (~6)	0.57 (1.5–2)	Pyridin-d <sub>5</sub>
<b>5e</b>		28.47	45.38		11.30	1.84	2.43 (~8)	d)	1.40	Aceton-d <sub>6</sub>
<b>5e</b>		28.43 (6.4)	45.43		11.50	d)	d)	d)	d)	Nitro- benzol-d <sub>5</sub>
<b>10e</b>		d)	d)	14.00	10.80	d)	d)	d)	0.58	Aceton-d <sub>6</sub>
<b>10e</b>		27.88	d)	14.35	10.70	1.40	d)	d)	0.52	Nitro- benzol-d <sub>5</sub>
<b>11e</b>		27.95 (~7)	d)	14.15	10.47	1.28	1.75	d)	d)	Aceton-d <sub>6</sub>
<b>11e</b>		28.23 (6.8)	d)	14.47	10.82	d)	d)	d)	0.63	Nitro- benzol-d <sub>5</sub>

a) Gerät Varian-T-60; τ-Werte, Tetramethylsilan interner Standard.

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

c) Werte in Klammern; J in Hz.

d) Zuordnung infolge Überlagerung anderer Signale nicht möglich oder unsicher.

e) Gerät Varian-XL-100.

f) Isopropyl- bzw. 1-Phenyläthylrest.

### Spezifische Drehwerte, CD-Spektren und Elektronenspektren

Die Tabellen 2 und 5 enthalten Angaben über die spezifischen Drehwerte und die optischen Spektren der Komplexe **10–15**. In den CD-Spektren von **12–15**, deren Abbildungen in einer Kurzmitteilung enthalten sind<sup>29)</sup>, entsprechen die stärksten Banden den in den zugehörigen Elektronenspektren nur als Schultern erkennbaren Absorptionen. Die spezifischen Elliptizitäten [Θ] übertreffen die bisher an optisch aktiven

<sup>29)</sup> H. Brunner und W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **84**, 442 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* **11**, 418 (1972).



metallorganischen Mangan- und Eisenkomplexen<sup>1,30)</sup> gemessenen erheblich und liegen bei  $2 \cdot 10^5$  [grad·l/Mol·cm]. Da die Konfiguration am Metallatom in beiden Derivaten entgegengesetzt ist, weisen die CD-Kurven der Diastereomeren **12–15** erwartungsgemäß entgegengesetzte Cotton-Effekte auf und verlaufen über Teilbereiche nahezu spiegelbildlich.

Tab. 5. Maxima  $\nu$  (nm) und Intensitäten  $\epsilon$  (l/Mol·cm) der Absorptionsbanden in den Elektronenspektren der Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(pyridin-2-carbaldehydimin)-Komplexe **10–15**

	$\nu_1$	$\epsilon_1$	$\nu_2^a)$ (Schulter)	$\nu_3$	$\epsilon_3$
<b>10a</b>	520	6930	452	360	1600
<b>10b</b>	525	7200	454	355	1460
<b>10c</b>	523	6680	447	360	1445
<b>10d</b>	543	7050	—	—	—
<b>10e</b>	530	6650	455	360	1460
<b>12</b>	528	6990	457 <sup>b)</sup>	363	1510
<b>14</b>	533	6890	473 <sup>b)</sup>	363	1520
<b>11a</b>	535	8710	464	370	1745
<b>11b</b>	538	8610	465	370	1725
<b>11c</b>	524	8430	458	361	1650
<b>11d</b>	555	8600	—	—	—
<b>11e</b>	544	8600	470	374	1580
<b>13</b>	542	8380	470 <sup>b)</sup>	372	1590
<b>15</b>	548	8650	474 <sup>b)</sup>	372	1510

a)  $\epsilon_2 \approx 0,4 \epsilon_1$  bis  $0,8 \epsilon_1$ .

b) Aus dem CD-Spektrum ermittelt.

Die Verbindungen **12–15** verlieren bei Raumtemperatur auch in Lösung ihre hohen Drehwerte nicht. Ihre Epimerisierung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel bei höheren Temperaturen ist Inhalt einer gesonderten Arbeit.

Wir danken Herrn Dr. G. Herzog für die Aufnahme der Elektronenspektren, Herrn Dipl.-Chem. B. Kolb für die Aufnahme des 100-MHz-Spektrums und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung.

## Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und unter Verwendung von absolutierten und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Bei der Handhabung der Komplexe **8–15** in Lösung ist außerdem für den Ausschluß von Tageslicht zu sorgen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte, soweit nicht anders angegeben, mit folgenden Geräten: IR: Perkin-Elmer-Infrarot-Gitterspektrometer M 325; UV: Cary-14-Recording-Spectrophotometer; <sup>1</sup>H-NMR: Varian-Spektrometer T 60; CD: Roussel-Jouan-Dichrographie CD 185;  $[\alpha]_D^{25}$ : Perkin-Elmer-Polarimeter M 141. Die spezifischen Leitfähigkeiten wurden mit dem Leitfähigkeitsmeßgerät Modell LBR der wissenschaftlich-technischen Werkstätten Weilheim/Obb. bestimmt.

<sup>30)</sup> H. Brunner, *Angew. Chem.* **83**, 274 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 249 (1971).

Tab. 6. Analytische Daten der Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-(pyridin-2-carbaldehydimin)-Komplexe 10–15

	Formel	Mol.-Gew.	Analysenwerte			W <sup>a)</sup>	
			C	H	N		
<b>10a</b>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	482.2	Ber.	34.87	2.72	5.81	
			Gef.	35.15	2.82	5.62	
<b>10b</b>	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	510.2	Ber.	37.67	3.36	5.49	
			Gef.	37.79	3.38	5.69	
<b>10c</b>	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	550.3	Ber.	41.47	3.85	5.09	
			Gef.	41.68	3.68	4.81	
<b>10d</b>	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	544.2	Ber.	41.93	2.78	5.15	
			Gef.	42.19	2.80	5.17	
<b>10e</b>	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	572.3	Ber.	44.07	3.34	4.89	
			Gef.	44.32	3.55	4.96	
<b>12</b>	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	572.3	Gef.	44.16	3.28	4.90	
<b>14</b>	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	572.3	Gef.	44.32	3.19	5.07	
<b>11a</b>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> W]PF <sub>6</sub>	570.1	Ber.	29.50	2.29	4.91	32.25
			Gef.	29.43	2.14	4.68	32.83
<b>11b</b>	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> W]PF <sub>6</sub>	598.1	Ber.	32.13	2.87	4.68	
			Gef.	32.40	2.87	4.44	b)
<b>11c</b>	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> W]PF <sub>6</sub>	638.2	Ber.	35.76	3.32	4.39	28.81
			Gef.	35.72	3.37	4.28	28.94
<b>11d</b>	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> W]PF <sub>6</sub>	632.1	Ber.	36.10	2.39	4.43	29.09
			Gef.	36.28	2.39	4.17	29.04
<b>11e</b>	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> W]PF <sub>6</sub>	660.2	Ber.	38.20	2.90	4.24	
			Gef.	38.20	2.88	4.15	b)
<b>13</b>	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> W]PF <sub>6</sub>	660.2	Gef.	38.22	2.89	4.02	b)
			Gef.	38.27	2.80	4.18	b)

a) Als WO<sub>3</sub>.b) Nicht bestimmt oder nicht stöchiometrisch zu WO<sub>3</sub> verbrannt.

Tab. 7. Ausbeuten und Eigenschaften der Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-(pyridin-2-carbaldehydimin)-Komplexe 10–15

	Ausb. (%) bez. auf <b>6</b> bzw. <b>7</b>	Schmp. (Heizblock, unkorrigiert)	Farbe (Pulver, gefällt)
<b>10a</b>	91	186° (Zers.)	zinnober
<b>10b</b>	86	209° (Zers.)	hellrot
<b>10c</b>	82	sintert ab 161°	orange
<b>10d</b>	88	165° (Zers.)	blauviolett
<b>10e</b>	92	sintert ab 160°	weinrot
<b>12</b>	a)	sintert ab 168°	weinrot
<b>14</b>	a)	sintert ab 169°	hellrot <sup>b)</sup>
<b>11a</b>	88	182–183° (Zers.)	rotbraun
<b>11b</b>	93	204° (Zers.)	hellrot
<b>11c</b>	79	242–243° (Zers.)	zinnober
<b>11d</b>	91	176° (Zers.)	rotviolett
<b>11e</b>	84	233° (Zers.)	karminrot
<b>13</b>	a)	257° (Zers.)	karminrot <sup>b)</sup>
<b>15</b>	a)	sintert ab 244°	rotviolett

a) vgl. Beschreibung des Versuchs Nr. 3.

b) In kristalliner Form.

1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(pyridin-2-carbaldehydimin)metallchloride **8a–e** bzw. **9a–e**: 2.79 g bzw. 3.68 g (10 mMol) Tricarbonyl(cyclopentadienyl)molybdän- bzw. -wolframchlorid<sup>2,3)</sup> und 13 mMol der entsprechenden

Schiffschen Base von Pyridin-2-carbaldehyd werden in 300 ccm Benzol bis zur Abspaltung von 220 ccm (ca. 10 mMol) Kohlenmonoxid unter Rückfluß gekocht. Die entstehenden hellroten bis blauvioletten Kristalle von **8a–e** bzw. **9a–e** werden abfiltriert, intensiv mit Benzol und Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Nur **9d** konnte nach Chromatographie an Sephadex LH 20 mit Äthanol als Laufmittel analysenrein erhalten werden.

$C_{19}H_{15}N_2O_2W]Cl$  (522.6) 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

2. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(pyridin-2-carbaldehydimin)metallhexafluorophosphate 10a–e bzw. 11a–e*: Die Lösungen der unter 1. dargestellten Chloride **8a–e** bzw. **9a–e** in 10 ccm heißem Äthanol werden nach Filtrieren 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 filtriert, zunächst gründlich mit Wasser, anschließend mit Äther gewaschen und i. Hochvak. bei 65° von noch anhaftenden Lösungsmittelresten befreit. Die Komplexe können aus Aceton/Methylenchlorid/Äthanol umkristallisiert werden (Tabellen 6, 7).

3. *Trennung von 10e und 11e in die Diastereomeren 12 und 14 bzw. 13 und 15*: 2.86 g **10e** bzw. 3.30 g (5 mMol) **11e** werden in einem siedenden Gemisch aus 30 ccm Aceton, 4.5 ccm Methylenchlorid und 1.5 ccm Äthanol gelöst. Die Lösung wird langsam auf Raumtemp. gekühlt, bis sich erste Kristallkeime gebildet haben. Dann läßt man etwa 10 Stdn. bei –25° kristallisieren, kühlt anschließend langsam auf –78° ab und hält ca. 2 Stdn. bei dieser Temperatur.

Vom Diastereomeren-Gemisch **10e** reichert sich die bei 436 nm (–)-drehende Verbindung **14**, vom System **11e** dagegen das bei 436 nm (+)-drehende Isomere **13** in der schwerlöslichen Fraktion an. Bei **10e** ändert sich der spezifische Drehwert nach der dritten, bei **11e** nach der vierten Umkristallisation nicht mehr wesentlich.

Zur Gewinnung der leichter löslichen Isomeren **12** bzw. **15** geht man von den Mutterlaugen der 1. Umkristallisation aus. Diese werden nach derselben Methode fraktioniert kristallisiert, wobei jedesmal die überstehende Lösung eingeengt und der erneuten Kristallisation unterworfen wird. Nach 5 Kristallisationsschritten erhält man 48 mg **12** (ca. 2%) und 59 mg **14** (ca. 2%). Von den entsprechenden Wolframverbindungen erhält man nach 6 Kristallisationsschritten 50 mg (1.5%) **13** bzw. 44 mg (ca. 1.5%) **15**. Die Ausb.-Angaben beziehen sich auf das jeweils eingesetzte Diastereomeren-Gemisch **10e** bzw. **11e**.

[239/72]