

Wasserlösliche Metallkomplexe und Katalysatoren, IV¹⁾

2,2'-Bipyridin-5-sulfonsäure: Synthese, Reinigung, Derivate und Metallkomplexe

Wolfgang A. Herrmann*, Werner R. Thiel und Josef G. Kuchler

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 14. März 1990

Key Words: Transition metals / Water-soluble organometallic compounds / Chelating sulfonated ligands

Water-Soluble Metal Complexes and Catalysts, IV¹⁾. – 2,2'-Bipyridine-5-sulfonic Acid: Synthesis, Purification, Derivatives and Metal Complexes

The synthesis of 2,2'-bipyridine-5-sulfonic acid (**1a**) is achieved by mercury(II)-catalyzed sulfonation of 2,2'-bipyridine in oleum (30% SO₃) in 10–50-g amounts. The crude product is purified by extraction of **1a** as tetra(*n*-butyl)ammonium salt into dichloromethane and re-extraction of the free acid with conc. hydrobromic acid. Melting of **1a** together with potassium hydroxide gives 5-hydroxy-2,2'-bipyridine (**2**). The salts **1b–d** (Na⁺, [N(*n*-C₄H₉)₄]⁺, [P(C₆H₅)₄]⁺) and sulfonamides **1f–h** (*tert*-butyl, benzyl, 2-pyridylmethyl) of the acid **1a** are ligands of different solubility. The coordination chemistry of these *N,N*-chelating ligands is studied. The compounds **4–14** of chromium, molybdenum, tungsten, manganese, rhenium,

and osmium containing carbonyl or oxo ligands are prepared as examples of chelate complexes with metals in low and high oxidation states. The solubility of the complexes is mostly determined by the cations: Sodium salts are usually soluble in water and/or in short-chained alcohols. Tetra-*n*-butylammonium and tetraphenylphosphonium salts and the sulfonamides are soluble in polar organic solvents. On the other hand, the distribution of charge has an influence on solubility. Increased polarity of the anion, caused by high oxidation states of the metals, decreases the solubility of the complex in organic solvents.

Von allen zweizähligen aromatischen *N*-Donoren wird 2,2'-Bipyridin am häufigsten eingesetzt. Seine Komplexe sind von praktisch allen Übergangselementen und von den meisten metallischen und halbmetallischen Hauptgruppen-elementen bekannt. 2,2'-Bipyridin ist mit vielen Liganden am gleichen Metall kompatibel und stabilisiert im Gegensatz zu anderen Chelatliganden (z.B. Phosphane) Metallfragmente in niedrigen *und* in hohen Oxidationsstufen²⁾. Gleichwohl werden Derivate von 2,2'-Bipyridin nur in geringem Umfang in einigen Spezialgebieten der Komplexchemie eingesetzt³⁾. Allem voran sind es die aufwendigen, unergiebigsten Synthesen, die diese Derivate um ihre Attraktivität gebracht haben. Mit Ausnahme der auch bei Pyridin bekannten elektrophilen Sulfonierung ist nämlich 2,2'-Bipyridin als stark desaktivierter Aromat den meisten einfachen Substitutionsreaktionen nicht zugänglich. Wie wir jetzt zeigen, eröffnet die Sulfonierung den Zugang zu einer neuen Ligandengruppe, die eine gezielte Beeinflussung des Löslichkeitsverhaltens ihrer metallorganischen Komplexe ermöglicht. Zunächst berichten wir über Synthese, Reindarstellung und Komplexbildungsverhalten von 2,2'-Bipyridin-5-sulfonsäure (**1a**) und ihrer Derivate. Strukturchemische und spektroskopische Aspekte finden sich in der nachfolgenden Arbeit dieser Reihe⁴⁾.

Präparative Ergebnisse

1. Sulfonsäure-Derivate von 2,2'-Bipyridin

Die Sulfonierung von 2,2'-Bipyridin wird nach Literaturangaben Hg(II)-katalysiert bei hohen Temperaturen (220°C)

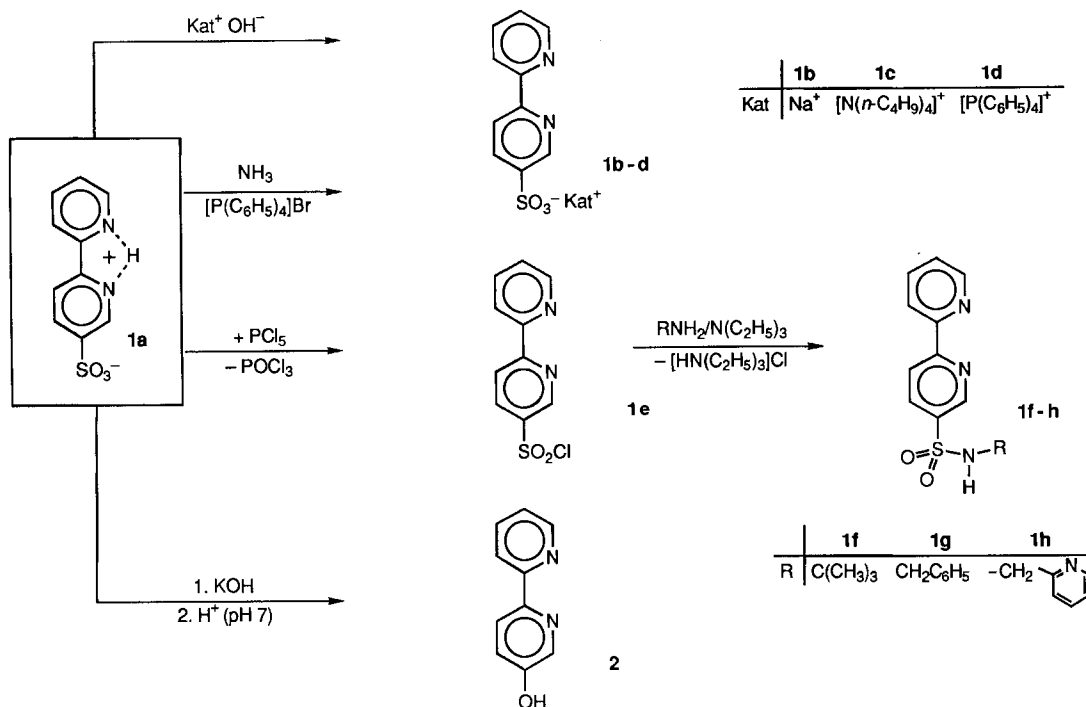
durchgeführt^{5a)}. Wie bei desaktivierten Aromaten üblich, erfolgt der elektrophile Angriff in 5-Position (*meta*-ständig zum Stickstoffatom), und eine Sulfonierung des zweiten Pyridinringes findet unter diesen Reaktionsbedingungen nicht statt. Es wird zwar auch über die Bildung der 2,2'-Bipyridin-5,5'-disulfonsäure bei Temperaturen um 300°C berichtet^{5b)}, doch sind die Ausbeuten sehr gering, und eine Abtrennung des monosulfonierten Produktes gelingt nicht.

Aufgrund der extremen Reaktionsbedingungen (220°C, 24 h, Oleum 30% SO₃) kann zwar die Ausbeute an 2,2'-Bipyridin-5-sulfonsäure (**1a**) nicht über 30% gesteigert werden, die Synthese kann jedoch ohne Ausbeuteverluste auf einen größeren Maßstab übertragen werden. (Eine Vervielfachung des im Exp. Teil beschriebenen Ansatzes ist möglich.)

Eine Vielzahl von Zersetzungsprodukten hatte bislang die Reindarstellung dieses Liganden erschwert. Eine Lösung des Problems fanden wir in der Extraktion des Tetra(*n*-butyl)ammonium-Salzes mit Dichlormethan aus alkalischer Lösung. Versetzt man die auf diese Weise erhaltene Lösung von **1c** und anderen Tetra(*n*-butyl)ammonium-Salzen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so wird selektiv die freie Säure in die wäßrige Phase reextrahiert.

Gemäß Schema 1 lassen sich aus **1a** zahlreiche Derivate einfach und in guten Ausbeuten darstellen. Die Salze der Säure sind durch Titration mit den entsprechenden Basen erhältlich (NaOH, **1b**; [N(*n*-C₄H₉)₄]OH, **1c**). Tetraphenylphosphonium-(2,2'-bipyridin-5-sulfonat) (**1d**) wird aus einer ammoniakalischen Lösung von **1a** durch Zugabe einer wäß-

Schema 1



rigen Lösung von Tetraphenylphosphoniumbromid ausgefällt.

Beim Erhitzen der Säure **1a** mit Phosphorpentachlorid auf 140°C^6 bildet sich quantitativ 2,2'-Bipyridin-5-sulfonylchlorid (**1e**), das wir zur Synthese der Sulfonamide **1f–h** verwenden. Wie bei den meisten aromatischen Sulfonsäuren ist auch **1a** beim Schmelzen mit Kalilauge hydroxylierbar: 5-Hydroxy-2,2'-bipyridin (**2**) entsteht mit 40% Ausbeute^{5a}.

II. Metallkomplexe

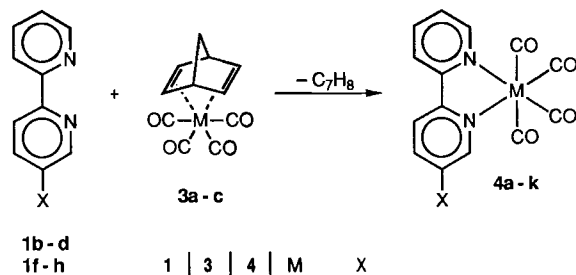
Zur Synthese von Komplexverbindungen dieses Ligandentyps eignen sich substitutionslabile oder koordinativ ungesättigte Metallkomplexe. Letztere setzt man vorteilhaft in einem geringen Überschuß (1.1 Mol-Äquivalente) ein, denn die Liganden **1a–d** und **1f–h** und die Produkte unterscheiden sich in ihren Löslichkeiten nur unwesentlich, lassen sich also schwer voneinander trennen. Eine chromatographische Trennung ist im Gegensatz zu früheren Arbeiten¹ nicht möglich.

1) Metallkomplexe der Carbonyl-Reihe

Die Carbonyl-Komplexe **4a–k** von niederwertigen Metallen der Chrom-Gruppe bilden sich selektiv und in hohen Ausbeuten aus den Vorstufen des Typs $\text{M}(\text{CO})_4(\text{nor})_2$ (nor: 2,5-Norbornadien = Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien, C_7H_8 ; $\text{M} = \text{Cr}$, **3a**; Mo , **3b**; W , **3c**). Diese sind thermisch aus den Hexacarbonylen $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}$, Mo) oder aus *fac*-(CH_3CN)₃ $\text{W}(\text{CO})_3$ erhältlich⁷. Der schwach gebundene 2,5-Norbornadien-Ligand wird schon bei Raumtemperatur durch die 2,2'-Bipyridin-Derivate verdrängt (Schema 2). Die Wahl des Lösungsmittels muß dabei sowohl dem Chelatliganden als auch dem Carbonyl-Komplex angepaßt werden. Bei wasserlöslichen Liganden kann die Reaktion nicht in reinem Wasser oder in zweiphasigen Systemen (Dichlor-

methan/Wasser, Toluol/Wasser) durchgeführt werden. Als geeignete Solventien erwiesen sich in diesem Fall *N,N*-Dimethylformamid oder Methanol/Wasser (1:1).

Schema 2



1	3	4	M	X
b	a	a	Cr	$\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
d	a	b	Cr	$\text{SO}_3^- [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$
b	b	c	Mo	$\text{SO}_3^- \text{Na}^+ \text{a}$
c	b	d	Mo	$\text{SO}_3^- [\text{N}(\text{n}-\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$
d	b	e	Mo	$\text{SO}_3^- [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$
d	c	f	W	$\text{SO}_3^- [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$
g	a	g	Cr	$\text{SO}_2\text{-NH-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$
f	b	h	Mo	$\text{SO}_2\text{-NH-C}(\text{CH}_3)_3 \text{b}$
g	c	i	W	$\text{SO}_2\text{-NH-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$
h	c	k	W	$\text{SO}_2\text{-NH-CH}_2\text{-C}_5\text{NH}_4 \text{b}$

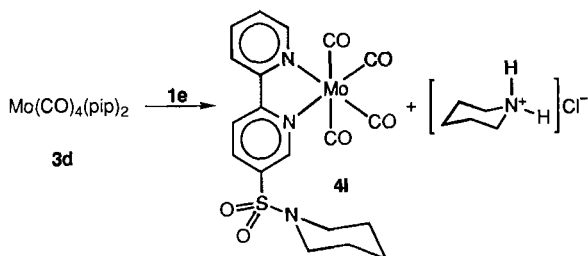
Folgende Lösungsmittel kristallisieren mit den Komplexverbindungen aus: ^a CH_3OH , H_2O ; ^b CH_2Cl_2

Die Löslichkeit der Chelatkomplexe wird hier über den sulfonierten Liganden gesteuert. Während sich die Sulfonamid-Komplexe und die Salze mit großen organischen Kationen in polaren organischen Solventien ausgezeichnet lösen, sind die Natriumsalze **4a** und **4c** in Wasser mäßig, in Alkohol/Wasser dagegen sehr gut löslich. Im Gegensatz zu den salzartigen Verbindungen zeigen die Sulfonamid-Kom-

plexe ausgeprägte Solvatochromie. Die Farben der Lösungen wechseln von grün (*n*-Hexan/Dichlormethan) über blau und violett (reines Dichlormethan, Tetrahydrofuran) nach rot (Aceton).

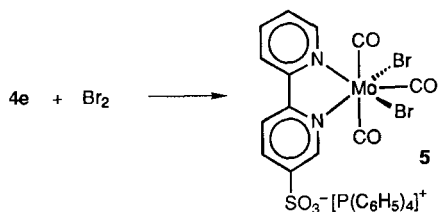
Ausgehend von 2,2'-Bipyridin-5-sulfonylchlorid (**1e**) gelingt nach Schema 3 die Synthese von (2,2'-Bipyridin-5-sulfonopiperidid)tetracarbonylmolybdän(0) (**4l**). Die Ausgangsverbindung $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2$ (**3d**) wird aus Hexacarbonylmolybdän durch Erhitzen in Piperidin auf einfache Weise erhalten⁸⁾. Mit dem Ligandenaustausch geht die Bildung des Sulfonamids einher. Die dabei entstehende Salzsäure wird als Piperidiniumchlorid abgefangen.

Schema 3



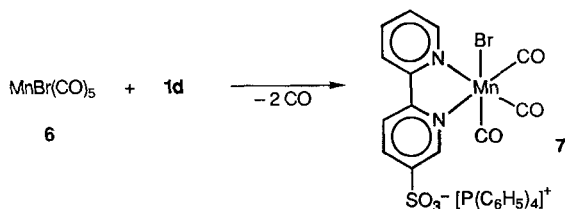
Die durch Ligandenaustausch erhaltenen Molybdän- und Wolframkomplexe des Typs $(\text{L}-\text{L})\text{M}(\text{CO})_4$ sollten sich in Analogie zu den Stammverbindungen $(\text{bipy})\text{M}(\text{CO})_4$ mit Halogenen zu den siebenfach koordinierten Komplexen der Formel $(\text{L}-\text{L})\text{M}(\text{CO})_3(\text{X})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) oxidieren lassen⁹⁾. Tetraphenylphosphonium-[(2,2'-bipyridin-5-sulfonat)dibromotricarbonylmolybdän(II)] (**5**) gemäß Schema 4 ist ein Beispiel für diesen Komplexertyp.

Schema 4



Leicht substituierbar, eignet sich auch Bromopentacarbonylmangan(I) (**6**) als Vorstufe für Komplexe des sulfonierten 2,2'-Bipyridins: Versetzt man eine siedende ethanologische Lösung von **6** mit **1d**, so bildet sich in guten Ausbeuten das Tetraphenylphosphonium-Salz **7** von (2,2'-Bipyridin-5-sulfonsäure)bromotricarbonylmangan(I); es kristallisiert aus Dichlormethan/Diethylether mit einem Molekül Dichlormethan auf drei Formeleinheiten (Schema 5).

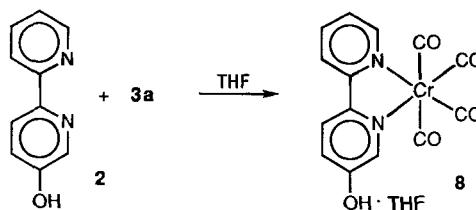
Schema 5



In Analogie zu bekannten *N,N'*-Chelat-Komplexen vom Typ $(\text{L}-\text{L})\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}$ ¹⁰⁾ und im Einklang mit dem IR-Spektrum liegt das Anion von **7** in der im Formelbild angegebenen Konstitution mit *fac*-Anordnung von Br und Chelat-Ligand vor.

Aus dem gemäß Schema 1 einfach darstellbaren 5-Hydroxy-2,2'-bipyridin (**2**) entsteht mit **3a** unter Verdrängung des Dien-Liganden der Komplex Tetracarbonyl(5-hydroxy-2,2'-bipyridin)chrom(0) (**8**). Diese Verbindung kristallisiert aus Tetrahydrofuran/Diethylether als THF-Addukt und ist nur in organischen Lösungsmitteln mit guten Donoreigenschaften wie z. B. THF und Alkoholen löslich (Schema 6).

Schema 6



2) Metallkomplexe der Oxo-Reihe

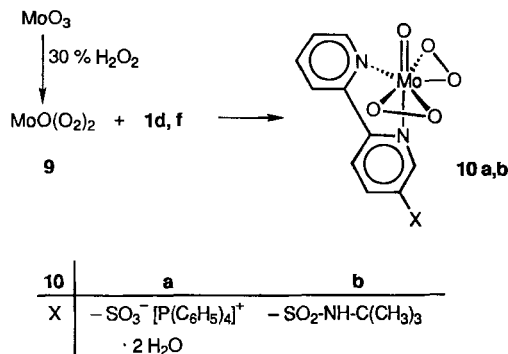
N-Liganden stabilisieren insbesondere Metalle in hohen Oxidationsstufen. Auch Oxo- und Peroxo-Komplexe sollten deshalb in Gegenwart der Ligandenklasse **1** beständig sein.

Oxidiperoxomolybdän(VI) (**9**) ist ein einfacher Komplex, von dem zahlreiche 16e-Komplexe der Koordinationszahl 7 mit stickstoffhaltigen Liganden bekannt sind¹¹⁾. Er entsteht quantitativ bei der Umsetzung von Molybdäntrioxid mit 30proz. Wasserstoffperoxid bei Temperaturen um 60°C¹²⁾. Verdünnte Lösungen sind bei Raumtemperatur mehrere Tage haltbar.

Die Chelatkomplexe **10a** (als Dihydrat) und **10b** werden durch Zugabe einer verdünnten Lösung von **9** in Wasser/ H_2O_2 zu Lösungen der Liganden **1d** bzw. **1f** in Methanol erhalten (Schema 7). Bedingt durch die Asymmetrie des Liganden bilden **10a** und **10b** in Lösung zwei NMR-spektroskopisch beobachtbare Konstitutionsisomere. Im Kristall liegt bei **10b** nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse nur ein Isomer vor⁴⁾.

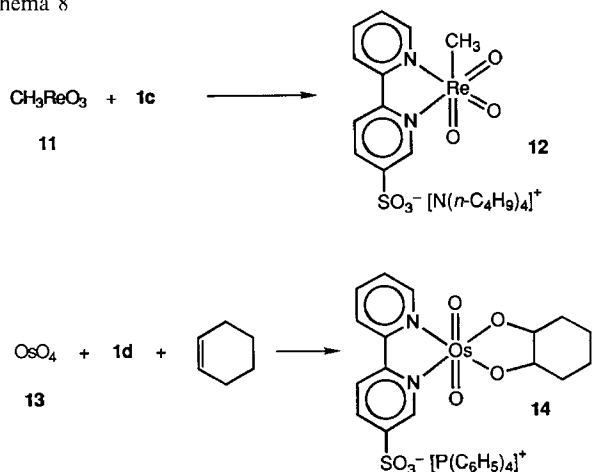
Auch koordinativ und elektronisch ungesättigte Organometalloxide bilden mit den sulfonierten 2,2'-Bipyridin-

Schema 7



Derivaten Komplexe. Wir haben Methyltrioxorhenium(VII) (**11**) als Beispiel getestet. Der bekannte 2,2'-Bipyridin-Komplex $(\text{bipy})\text{ReO}_3(\text{CH}_3)$ ist in nahezu allen Lösungsmitteln unlöslich¹³, wodurch NMR-spektroskopische Untersuchungen erschwert waren. Derivate wie Tetra-*n*-butylammonium-(2,2'-bipyridin-5-sulfonat) (**1c**) erhöhen die Löslichkeit in nicht koordinierenden Lösungsmitteln stark. Der 18e-Komplex **12** ist nach Schema 8 quantitativ erhältlich (Lösungsmittel Dichlormethan).

Schema 8



Komplexe des Osmiumtetroxids (**13**) mit Abkömmlingen des 2,2'-Bipyridins sind trotz der großen Bedeutung dieses Oxids in katalytischen Prozessen¹⁴ nicht bekannt. Aus elektronischen Gründen (20e-System) ist die Bildung eines 1:1-Chelatkomplexes ausgeschlossen. Die Koordination von 2,2'-Bipyridinen über nur ein Stickstoffatom (18e-System) ist aus sterischen (entropischen) Gründen nicht wahrscheinlich. Addukte von sterisch wenig anspruchsvollen 2e-Donoren wie Pyridin oder Chinuclidin sind dagegen beständig¹⁵. Das Metalloxid reagiert mit Pyridinen in Anwesenheit von Reduktionsmitteln (Alkenen, Alkoholen) zu Komplexen des sechswertigen Osmiums mit zwei *cis*-ständigen Donorliganden¹⁶; diese Komplexe sind zumeist in gängigen Solventien schwer- oder unlöslich.

In Gegenwart von Cyclohexan ergibt OsO_4 mit **1d** quantitativ den neuen Komplex **14** als Tetraphenylphosphonium-Salz (Schema 8), das in polaren, organischen Solventien ausgezeichnet löslich ist.

Schlussfolgerung

Die jetzt auf extraktivem Wege in Reinsubstanz darstellbare 2,2'-Bipyridin-5-sulfonsäure ist ebenso wie ihre Salze und einige ihrer Derivate (z.B. Sulfonamide) zur stabilen Komplexierung von Übergangsmetallen über den ganzen Oxidationsstufenbereich geeignet. Damit wird eine gezielte Steuerung der Löslichkeit solcher Komplexe in polaren und unpolaren Solventien – von Wasser bis Hexan – möglich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die stets großzügige Förderung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Einzelheiten zur allgemeinen Arbeitstechnik sind in Lit.¹⁷ angegeben. Die Ausgangsverbindungen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (Strem Nr. 24-0180), $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (Strem Nr. 42-1350), $\text{W}(\text{CO})_6$ (Strem Nr. 74-220), $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (Strem Nr. 25-1330), Re_2O_7 (Degussa), MoO_3 (Janssen Nr. 20.636.72), OsO_4 (Degussa), 2,2'-Bipyridin (98%; Fluka Nr. 14453), 2,5-Norbornadien (Aldrich Nr. B3,380-3), Tetra(*n*-butyl)ammoniumhydroxid (40proz. Lösung in H_2O , Aldrich Nr. 17,878-0), Tetraphenylphosphoniumbromid (Aldrich Nr. 21,878-3), Triethylamin (Aldrich Nr. 23,962-3), *tert*-Butylamin (Aldrich Nr. B8,920-5), Benzylamin (Aldrich Nr. 18,750-1), α -Picolyamin [(2-Pyridylmethyl)amin, Aldrich Nr. A6,520-4], Piperidin (Aldrich Nr. 10,409-4), Phosphorpentachlorid (Aldrich Nr. 15,77-5), Cyclohexan (Aldrich Nr. 12,543-1) und Brom (Aldrich Nr. 20,788-8) waren handelsübliche Präparate und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{nor})_2$ (**3a**)^{7a}, $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nor})_2$ (**3b**)^{7a}, $\text{W}(\text{CO})_4(\text{nor})_2$ (**3c**)^{7b}, $\text{W}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ ^{7c}, $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2$ (**3d**)⁸, $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ (**6**)¹⁸, CH_3ReO_3 (**11**)¹³ und 5-Hydroxy-2,2'-bipyridin (**2**)^{5a} wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften synthetisiert. Die verwendeten Lösungsmittel wurden auf übliche Weise getrocknet und über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt. Dest. Wasser wurde i. Vak. entgast und dann mit Stickstoff beladen. – IR: FT-Infrarot-Spektrometer Nicolet 5DX; nur sehr intensive Banden (sst) sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet. – NMR: FT-NMR-Spektrometer und JEOL-JNM-GX 400. – EI-MS: Varian MAT CH7, Direktinlaß. – FAB-MS: Finnigan MAT 90.

1. 2,2'-Bipyridin-5-sulfonsäure (**1a**)

Hinweise: Die Synthese wird in einem 250-ml-Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, der mit einem mit Paraffinöl gefüllten Rückschlagventil versehen ist, durchgeführt. Das Reaktionsgefäß wird mit einem Ölbad beheizt (Paraffinöl). Die Temperaturregelung erfolgt mit Hilfe eines Kontaktthermometers. Die gesamte Versuchsdurchführung erfolgt in einem gut ziehenden Abzug, der nur zu Manipulationen geöffnet werden sollte. Diese Vorsichtsmaßnahmen sind besonders bei der Umkondensation der Schwefelsäure einzuhalten! Die beim Umgang mit stark ätzenden und oxidierenden Chemikalien erforderlichen Sicherheitsmaßnahmen (Schutzbrille, Schutzkleidung, widerstandsfähige Gummihandschuhe, etc.) müssen unbedingt befolgt werden. Die Chemikalien dürfen nur unter Eiskühlung gemischt werden. Starkes Erwärmen ist unter allen Umständen zu vermeiden. Die Ansatzgröße kann ohne Ausbeuteverluste vergrößert werden.

20.0 g (0.13 mol) 2,2'-Bipyridin werden langsam unter Eiskühlung und guter Durchmischung in 50 ml Oleum (30 Gew.-% SO_3) eingetragen. Anschließend gibt man 0.80 g HgSO_4 zu. Die so erhaltene Lösung wird unter magnetischem Rühren 24 h auf 220°C erhitzt. Man läßt dann auf Raumtemp. abkühlen und kondensiert die verbliebene Schwefelsäure im Hochvak. (Quecksilber-Diffusionspumpe) bei 180°C über einen Umkondensationsbogen in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkrohr von ca. 200 ml Fassungsvermögen ab. Der braune Rückstand wird in 100 ml Wasser gelöst und die Lösung nach Zusatz von 20 g Aktivkohle-Granulat 30 min unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Aktivkohle abfiltriert (Filter aus Glaswolle). Das rote Filtrat bringt man durch Zugabe von 25proz. Ammoniak-Lösung in den pH-Bereich 12–13. Dabei fallen 8.10 g (52 mmol, 41% der eingesetzten Menge) unumgesetztes 2,2'-Bipyridin aus. Dieses wird durch Extraktion mit Dichlormethan entfernt und kann auf diese Weise zurückgewonnen werden. Die verbleibende ammoniakalische Lösung wird nun mit 24.6 g (76 mmol) Tetra(*n*-butyl)ammoniumbromid versetzt. Man extrahiert die Lösung dreimal mit je 50 ml Dichlormethan und wäscht den organischen Extrakt zweimal mit je 30 ml Wasser. Nach Trocknen

der organischen Phase mit Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum einer Ölpumpe erhält man 22.2 g eines hellbeigefarbenen Feststoffs. Dieser ist ein Gemisch aus je einem Teil Tetra(*n*-butyl)ammonium-(2,2'-bipyridin-5-sulfonat) (**1c**) und anderen Tetra(*n*-butyl)ammonium-Salzen (NMR-spektroskopische Analyse). Zur Freisetzung von **1a** wird das Gemisch in 60 ml Dichlormethan gelöst, die Lösung wird mit 50 ml 47proz. Bromwasserstoffsäure ($d = 1.50 \text{ g cm}^{-3}$) versetzt. Durch intensives Vermischen der beiden Phasen extrahiert man die freie Säure aus der organischen Phase. Die Tetra(*n*-butyl)ammonium-Salze verbleiben im Dichlormethan. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 20 ml Dichlormethan gewaschen und anschließend im Vakuum einer Ölpumpe bis auf ein Restvolumen von ca. 5 ml eingedampft. Man gibt nun 25 ml kaltes 2-Propanol zu. Dabei entsteht ein weißer Niederschlag, der abfiltriert und zuerst mit 50 ml Methanol und danach mit 50 ml Diethylether gewaschen wird. Auf diese Weise erhält man zuletzt 7.64 g analysenreines **1a** als weißes Pulver (25%). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 20°C): $\delta = 8.19$ (d, 3-H), 8.23 (d, 4-H), 8.94 (s, 6-H), 8.47 (d, 3'-H), 8.53 (t, 4'-H), 7.94 (t, 5'-H), 8.68 (d, 6'-H); $^3J_{3,4} = 8.5$, $^3J_{3,4'} = ^3J_{4,5} = 7.9$, $^3J_{5,6} = 5.5 \text{ Hz}$. — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.54 MHz, D_2O , 20°C): $\delta = 150.59$ (s, C-2), 149.48 (s, C-2'), 144.59 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 169 \text{ Hz}$, C-3), 138.76 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 172 \text{ Hz}$, C-3'), 127.45 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 174 \text{ Hz}$, C-4), 130.05 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 176 \text{ Hz}$, C-4'), 143.53 (s, C-5), 125.39 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 170 \text{ Hz}$, C-5'), 150.01 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 172 \text{ Hz}$, C-6), 149.50 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 188 \text{ Hz}$, C-6'). — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3108*, 3064, 3037, 2855, 2837, 2831, 1625, 1614, 1581, 1567, 1486, 1370, 1314, 1282, 1260*, 1237*, 1193*, 1153, 1141*, 1096, 1043, 1011, 991, 939, 794*, 753*, 697*, 643, 630, 615, 578, 532, 454, 406.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (236.3)

Ber. C 50.83 H 3.41 N 11.85 O 20.32 S 13.55

Gef. C 50.63 H 3.21 N 11.76 O 20.92 S 14.11

2. Natrium-(2,2'-bipyridin-5-sulfonat)-Hydrat (**1b**): 1.50 g (6.36 mmol) **1** werden in 30 ml Wasser gelöst. Man gibt 3 Tropfen einer Mischindikator-Lösung (Methylrot/Bromkresolgrün) zu und titriert mit 0.2 N NaOH bis zum Neutralpunkt. Die Lösung wird im Ölpumpenvak. eingedampft und das Produkt zunächst zweimal mit je 50 ml Aceton und anschließend zweimal mit je 50 ml Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Ölpumpenvak. erhält man 1.65 g (94%) **1b** als weißen, faserigen Feststoff. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 20°C): $\delta = 7.76$ (d, 3-H), 8.00 (dd, 4-H), 8.66 (d, 6-H), 7.72 (m, 3'-H, 4'-H), 7.27 (m, 5'-H), 8.29 (d, 6'-H); $^3J_{3,4} = 8.3$, $^4J_{4,6} = 2.2$, $^3J_{3,4'} = ^3J_{4,5} = 3.7$, $^3J_{5,6} = 4.9 \text{ Hz}$. — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3060, 3008, 1651, 1636, 1622, 1580, 1557, 1544, 1460, 1433, 1369, 1238*, 1221*, 1203*, 1170, 1143, 1096, 1062, 1051, 1013, 797, 751, 705, 646, 632, 582.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{NaO}_3\text{S} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{2/3}$ (270.2)

Ber. C 44.45 H 3.11 N 10.37 O 21.71 S 11.86

Gef. C 43.96 H 2.68 N 10.17 O 20.28 S 11.79

3. Tetra(*n*-butyl)ammonium-(2,2'-bipyridin-5-sulfonat) (**1c**): 1.63 g (6.9 mmol) **1a** werden in 30 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von 30 ml Dichlormethan wird unter Rühren mit einer 40proz. $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]\text{OH}$ -Lösung bis zum Neutralpunkt titriert (überprüft mit pH-Indikatorstäbchen Neutralit[®] pH 5–10, Fa. Merck, Darmstadt). Man trennt die organische Phase ab, wäscht die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml Dichlormethan und die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 20 ml Wasser, trocknet mit Na_2SO_4 und entfernt zuletzt das Lösungsmittel i. Vak. Es bleibt ein farbloser Feststoff zurück, der mit 30 ml Diethylether gewaschen wird. Nach Trocknen im Hochvak. erhält man 3.13 g (95%) **1c**. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 8.37$ (d, 3-H), 8.15 (dd, 4-H), 9.00 (d, 6-H), 8.40 (dd, 3'-H), 7.80 (ddd, 4'-H), 7.29 (ddd, 5'-H),

8.62 (dd, 6'-H), 3.11 (m, 8H, α -H), 1.52 (m, 8H, β -H), 1.31 (m, 8H, γ -H), 0.91 (t, 12H, δ -H); $^3J_{3,4} = 7.2$, $^4J_{4,6} = 1.8$, $^3J_{3,4'} = ^3J_{4,5} = 7.6$, $^4J_{3,5'} = 1.2$, $^4J_{4,6'} = 1.6$, $^3J_{5,6} = 5.2$, $^3J_{5,6'} = 7.3 \text{ Hz}$. — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.53 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): 155.96 (br, C-2, -2'), 137.05 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 162 \text{ Hz}$, C-3), 134.70 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 166 \text{ Hz}$, C-3'), 121.23 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 166 \text{ Hz}$, C-4), 124.07 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 164 \text{ Hz}$, C-4'), 143.77 (s, C-5), 120.22 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 167 \text{ Hz}$, C-5'), 149.40 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 178 \text{ Hz}$, C-6), 147.12 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 183 \text{ Hz}$, C-6'), 58.77 (t, $^1J_{\text{C,H}} = 143 \text{ Hz}$, C- α), 23.99 (t, $^1J_{\text{C,H}} = 130 \text{ Hz}$, C- β), 19.85 (t, $^1J_{\text{C,H}} = 128 \text{ Hz}$, C- γ), 13.55 (q, $^1J_{\text{C,H}} = 125 \text{ Hz}$, C- δ). — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3054, 3005, 2959*, 2934*, 2873*, 1579*, 1551*, 1491*, 1480, 1454*, 1434*, 1381, 1362*, 1245*, 1212*, 1176, 1148, 1134*, 1111, 1080, 1039*, 1010*, 992, 882, 863, 799*, 786, 749*, 698*, 648*, 625, 578, 550, 539.

$\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (477.7)

Ber. C 65.37 H 9.07 N 8.80 O 10.05 S 6.71

Gef. C 64.12 H 8.96 N 8.43 O 10.02 S 6.95

4. Tetraphenylphosphonium-(2,2'-bipyridin-5-sulfonat) (**1d**): 1.00 g (4.2 mmol) **1a** und 1.77 g (4.2 mmol) Tetraphenylphosphoniumbromid werden bei 80°C in je 20 ml Wasser gelöst. Man vereiniget die beiden Lösungen und gibt verd. Ammoniak-Lösung zu, bis pH 8–9 erreicht ist; dabei scheiden sich ölige Tropfen aus der Lösung ab. Das Reaktionsprodukt wird in einem Scheidetrichter mit Dichlormethan extrahiert (dreimal jeweils 30 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvak. bleibt ein weißer Feststoff zurück, der mit 30 ml Diethylether gewaschen wird. Nach Trocknen im Hochvak. erhält man 2.30 g (95%) **1d**. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 8.30$ (d, 3-H), 8.14 (dd, 4-H), 8.98 (d, 6-H), 8.40 (d, 3'-H), 7.78 (dt, 4'-H), 7.29 (ddd, 5'-H), 8.62 (dd, 6'-H), 7.60 (dd, 8H, *o*-H), 7.74 (dt, 8H, *m*-H), 7.90 (dt, 4H, *p*-H); $^3J_{3,4} = 8.0$, $^4J_{4,6} = 2.4$, $^3J_{3,4'} = ^3J_{4,5} = 7.9$, $^3J_{5,6} = 4.9$, $^3J_{\text{P,H}} = 7.6$, $^3J_{\text{o,P}} = 12.8$, $^4J_{\text{m,P}} = 3.6$, $^5J_{\text{p,P}} = 1.8 \text{ Hz}$. — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3064, 3044, 3019, 3000, 1582, 1550, 1484, 1454, 1440*, 1247*, 1218, 1166, 1150, 1137, 1109*, 1041*, 1010, 995, 803, 756, 724*, 699*, 646, 626, 581, 529*.

$\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$ (574.6)

Ber. C 71.07 H 4.74 N 4.88 O 8.35 P 5.39 S 5.58

Gef. C 71.19 H 4.96 N 4.80 O 8.63 P 5.33 S 5.74

5. 2,2'-Bipyridin-5-sulfonylchlorid (**1e**) wird nach Lit.⁶⁾ durch 4stdg. Erhitzen eines äquimolaren Gemisches aus **1a** und Phosphorpentachlorid dargestellt. Das bei der Reaktion entstandene Phosphoroxidtrichlorid wird i. Vak. entfernt. Nach Trocknen im Hochvak. (2 h) steht **1e** für die Synthese der Sulfonamide zur Verfügung. Auf eine weitere Reinigung kann verzichtet werden.

6. Allgemeine Synthesevorschrift für die Sulfonamide **1f**, **1g** und **1h**: Zu einer Suspension von 1.00 g (3.9 mmol) **1e** in 20 ml siedendem THF gibt man 0.71 ml (11.7 mmol, 2.5 Äquiv.) wasserfreies Triethylamin und 3.9 mmol des Amins. Es entsteht ein weißer Niederschlag. Man erhitzt noch 15 min unter Rückfluß und gießt nach Abkühlen die Lösung auf 100 g Eis. Das Produkt fällt als weißer, faseriger Feststoff aus. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird es an einer Fritte filtriert und im Ölpumpenvak. getrocknet. Man erhält die Sulfonamide in Ausbeuten zwischen 70 und 90%. Sie können durch Umkristallisation aus Chloroform gereinigt werden.

N-tert-Butyl-2,2'-bipyridin-5-sulfonamid (**1f**): Schmp. 165°C . — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta = 8.58$ (d, 3-H), 8.25 (dd, 4-H), 9.10 (d, 6-H), 8.48 (d, 3'-H), 7.87 (d, 4'-H), 7.38 (m, 5'-H), 8.69 (d, 6'-H), 4.83 (s, HN), 1.26 (s, 9H, CH_3); $^3J_{3,4} = 8.8$, $^3J_{4,6} = 2.9$, $^3J_{3,4'} = ^3J_{4,5} = 7.8$, $^3J_{5,6} = 3.9 \text{ Hz}$. — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3275*

$\nu(\text{N}-\text{H})$, 3054, 2975, 2935, 2915, 2873, 1579*, 1555, 1454, 1325*, 1158, 1112, 1023*, 1002*, 862, 796, 746*, 696, 640, 619*, 585, 503.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (291.4)

Ber. C 57.71 H 5.88 N 14.42 O 10.98 S 11.00

Gef. C 56.94 H 5.93 N 13.98 O 11.68 S 11.46

N-Benzyl-2,2'-bipyridin-5-sulfonamid (**1g**): Schmp. 163 °C. — ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): δ = 8.52 (d, 3-H), 8.18 (dd, 4-H), 9.08 (d, 6-H), 8.45 (d, 3'-H), 7.85 (m, 4'-H), 7.38 (m, 5'-H), 8.70 (dd, 6'-H), 7.2–7.3 (m, 5H, *o*-H, *m*-H, *p*-H), 4.98 (t, NH), 4.21 (d, 2H, CH_2); $^3J_{3,4}$ = 8.5, $^4J_{4,6}$ = 2.4, $^3J_{3,4'}$ = $^3J_{4,5'}$ = 8.0, $^3J_{5,6}$ = 5.2, $^4J_{4,6'}$ = 1.4, $^3J_{\text{NH,CH}_2}$ = 6.1 Hz. — EI-MS (70 eV): m/z (%) = 325 (2) [M^+], 260 (2) [$\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{H}$] (typisch für Sulfonamide), 220 (3) [$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2 - \text{SO}_2\text{H}^+$], 156 (62) [$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2^+$], 155 (49) [$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2^+$], 106 (100) [$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{NH}^+$], 78 (32) [C_6H_6^+]. — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3279, 3261 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 3133, 3064, 3034, 2924, 2857, 1576, 1555, 1455, 1439, 1343*, 1166*, 1101, 1058, 794, 749, 698, 640, 613, 589, 524.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (325.4)

Ber. C 62.75 H 4.65 N 12.91 O 9.83 S 9.85

Gef. C 62.30 H 4.89 N 12.69 O 10.07 S 9.84

N-(2-Pyridylmethyl)-2,2'-bipyridin-5-sulfonamid (**1h**): Schmp. 134 °C. — ^1H -NMR [400 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C; die Numerierung a–d der Protonen des Picolylringes erfolgt ausgehend vom ortho-ständigen Proton (bzgl. N-Atom) zur CH_2 -Gruppe]: δ = 8.4 (m, 2H, 3-, 3'-H), 8.20 (dd, 4-H), 9.05 (d, 6-H), 7.86 (dt, 4'-H), 7.38 (m, 5'-H), 8.68 (dd, 6'-H), 8.51 (d, a-H), 7.15 (m, 2H, b-H, d-H), 7.59 (dt, c-H), 6.21 (t, NH), 4.33 (d, 2H, CH_2); $^3J_{3,4}$ = 7.3, $^4J_{4,6}$ = 1.8, $^3J_{3,4'}$ = $^3J_{4,5'}$ ca. 8.0, $^3J_{5,6}$ = 5.2, $^4J_{4,6'}$ = 1.0, $^3J_{a,b}$ = 7.3, $^3J_{b,c}$ = $^3J_{c,d}$ ca. 8.1, $^3J_{\text{NH,CH}_2}$ = 4.9 Hz. — EI-MS (70 eV): m/z (%) = 326 (0.5) [M^+], 262 (49) [$\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{H}$], 248 (8) [$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2 - \text{SO}_2\text{NHCH}_2^+$], 233 (16) [$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2 - \text{SO}_2\text{N}^+$], 184 (12) [$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2 - \text{SH}^+$], 156 (32) [$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2^+$], 155 (31) [$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2^+$], 107 (100) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_2\text{NH}^+$], 79 (49) [$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$]. — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3070, 2860, 1593, 1578, 1556, 1478, 1457, 1438, 1339*, 1164*, 1110, 1085, 855, 795, 762, 751, 739, 698, 640, 613, 594, 531.

7. Natrium-[(2,2'-bipyridin-5-sulfonat)tetracarbonylchrom(0)]-Monohydrat (**4a**): Eine Lösung von 0.54 g (2.00 mmol) **1b** in 30 ml Ethanol/Wasser (1:1) wird mit 0.56 g (2.2 mmol) **3a** versetzt. Die anfangs orangegelbe Lösung färbt sich schnell intensiv rot. Man rührt 10 h und entfernt anschließend die Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Der klebrige, rote Rückstand wird mit flüssigem Stickstoff auf –196 °C gekühlt und bei dieser Temperatur fein zerstoßen. Man gibt 30 ml Dichlormethan zu und läßt unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen. Nach Dekantieren des Lösungsmittels wird das nun pulverige Produkt solange mit Dichlormethan gewaschen, bis sich keine gefärbten Bestandteile mehr lösen lassen. Man trocknet i. Vak. Das luftbeständige Produkt ist in wäßrigen Alkoholen und Tetrahydrofuran sehr gut, in reinem Wasser nur mäßig löslich. Ausb. 0.79 g (90%) **4a**. — ^1H -NMR (400 MHz, D_2O , 20 °C): δ = 8.2 (2H, 3-, 3'-H), 8.3 (4-H), 9.3 (6-H), 7.9 (4'-H), 7.4 (5'-H), 9.0 (6'-H). Alle Signale sind breit (Halbwertsbreite ca. 40 Hz), aber eindeutig zuzuordnen. Vermutlich sind Spuren paramagnetischer Verunreinigungen vorhanden. — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2981, 2009*, 1890*, 1871*, 1822* [4 $\nu(\text{C}=\text{O})$], 1465, 1210*, 1054, 1027, 792, 749, 710, 694, 647, 633, 588, 550, 446.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{CrN}_2\text{NaO}_7\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (440.3)

Ber. C 38.19 H 2.06 Cr 11.81 N 6.36 O 29.07 S 7.28

Gef. C 37.54 H 2.37 Cr 12.01 N 6.33 O 28.44 S 7.31

8. Natrium-[(2,2'-bipyridin-5-sulfonat)tetracarbonylmolybdän(0)]-Semihydrat-Methanol-Addukt (**4c**): Eine Lösung von 0.34 g (1.13 mmol) **3b** und 0.28 g (1.03 mmol) **1b** in 20 ml Methanol/Wasser (1:1) wird 12 h bei Raumtemp. gerührt. Der nach Entfernen

der Lösungsmittel i. Vak. verbleibende rote Rückstand wird zweimal mit je 25 ml Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet. Man erhält 0.36 g (77%) **4c** in Form luftstabiler, kupferglänzender Plättchen, die sich mäßig in Wasser, jedoch gut in wasserhaltigen Alkoholen und Tetrahydrofuran lösen. — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2014*, 1892*, 1872*, 1819* [4 $\nu(\text{C}=\text{O})$], 1658, 1598, 1464, 1438, 1371, 1275*, 1214*, 1173*, 1150, 1139, 1055, 1027, 792, 748, 709, 632, 604, 582, 550.

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{MoN}_2\text{O}_7\text{S} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} \cdot 1/2\text{CH}_3\text{OH}$ (468.3)

Ber. C 35.45 H 2.05 Mo 19.53 N 5.70 O 26.06 S 6.53

Gef. C 35.77 H 2.47 Mo 20.41 N 5.48 O 26.28 S 6.62

9. Allgemeine Vorschrift zur Synthese der in organischen Solventien löslichen Komplexe **4b** und **4d–k**: Zu einer Lösung von 2 mmol eines sulfonierten 2,2'-Bipyridin-Derivates (**1c, d, f, g** oder **h**) in 30 ml Dichlormethan und 5 ml Tetrahydrofuran werden 2.2 mmol eines Tetracarbonylnorbornadien-Komplexes (**3a, b** oder **c**) gegeben. Nach wenigen min beginnt sich die Mischung von gelb nach rot zu verfärben. Man läßt noch 10 h bei Raumtemp. rühren, wobei direkte Lichteinstrahlung vermieden werden sollte. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Sollte der dunkelrote Rückstand nicht in pulveriger Form erhalten werden, so wird er bei –196 °C fein zerstoßen. Durch zweimaliges Waschen mit Diethylether werden verbliebene Anteile des im Überschuß eingesetzten Carbonyl-Komplexes entfernt. Wenn nicht andere Verfahren angegeben sind, nimmt man den Festkörper in möglichst wenig Dichlormethan auf und überschichtet die Lösung mit dem doppelten Volumen Diethylether. Im Verlauf einer Woche kristallisieren die Produkte aus. Die Ausbeuten sind in allen Fällen nahezu quantitativ. Alle Verbindungen sind luftstabil und lösen sich ausgezeichnet in polaren organischen Solventien.

Tetraphenylphosphonium-[(2,2'-bipyridin-5-sulfonat)tetracarbonylchrom(0)] (**4b**): Lange, dunkelrote Nadeln. — ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): δ = 8.02 (d, 3-H), 8.30 (d, 4-H), 9.47 (s, 6-H), 8.05 (d, 3'-H), 7.86 (m, 4'-H), 7.34 (m, 5'-H), 9.17 (d, 6'-H), 7.63 (m, 8H, *o*-H), 7.76 (m, 8H, *m*-H), 7.92 (m, 4H, *p*-H), $^3J_{\text{H,H}}$ ca. 8.0, $^3J_{\text{o,p}}$ = 13.3, $^4J_{\text{m,p}}$ = 3.6, $^3J_{\text{n,p}}$ = 1.8 Hz. — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3060, 2009*, 1892*, 1269*, 1827* [4 $\nu(\text{C}=\text{O})$], 1438, 1226*, 1109, 1025, 725, 690, 629, 528.

$\text{C}_{38}\text{H}_{27}\text{CrN}_2\text{O}_7\text{PS}$ (737.9)

Ber. C 61.81 H 3.69 Cr 7.04 N 3.79 O 15.17 P 4.19 S 4.34

Gef. C 61.62 H 3.59 Cr 6.69 N 3.73 O 14.66 P 3.85 S 4.65

Tetra-*n*-butylammonium-[(2,2'-bipyridin-5-sulfonat)tetracarbonylmolybdän(0)] (**4d**): Dunkelrotes, mikrokristallines Pulver. — ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): δ = 8.17 (m, 2H, 3-, 3'-H), 8.34 (d, 4-H), 9.36 (s, 6-H), 7.97 (dd, 4'-H), 7.40 (dd, 5'-H), 9.07 (d, 6'-H), 3.22 (m, 8H, α -H), 1.67 (m, 8H, β -H), 1.41 (m, 8H, γ -H), 0.98 (t, 12H, δ -H); $^3J_{3,4}$ = 8.5, $^3J_{3,4'}$ = $^3J_{4,5'}$ = $^3J_{5,6}$ = 7.9, $^3J_{\alpha,\beta}$ = $^3J_{\beta,\gamma}$ = $^3J_{\gamma,\delta}$ = 7.3 Hz. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.54 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): δ = 205.20 (CO), 153.10 (C-2), 150.83 (C-2'), 138.05 (C-3), 135.96 (C-3'), 122.89 (C-4), 122.11 (C-4'), 145.50 (C-5), 125.60 (C-5'), 154.74 (C-6), 154.51 (C-6'), 59.12 (C- α), 24.17 (C- β), 20.03 (C- γ), 13.70 (C- δ). — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3102, 3074, 2963, 2935, 2875, 2013*, 1897*, 1871*, 1824* [4 $\nu(\text{C}=\text{O})$], 1597, 1463, 1382, 1365, 1274*, 1216*, 1170*, 1147, 1130, 1107, 1048, 1023, 879, 794, 751, 735, 704, 642, 628, 603, 582, 551.

$\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{MoN}_3\text{O}_7\text{S}$ (637.7)

Ber. C 52.55 H 6.32 Mo 13.99 N 6.13 O 16.33 S 4.68

Gef. C 51.92 H 6.43 Mo 14.36 N 5.85 O 16.71 S 4.46

Tetraphenylphosphonium-[(2,2'-bipyridin-5-sulfonat)tetracarbonylmolybdän(0)] (**4e**): Lange, dunkelrote Nadeln. — ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): δ = 8.12 (d, 3-H), 8.34 (dd, 4-H), 9.36 (d, 6-

H), 8.16 (d, 3'-H), 7.96 (d, 4'-H), 7.38 (m, 5'-H), 9.06 (d, 6'-H), 7.63 (m, 8H, o-H), 7.76 (m, 8H, m-H), 7.92 (m, 4H, p-H); $^3J_{\text{H,H}}$ ca. 8.1, $^3J_{\text{o,p}} = 13.3$, $^4J_{\text{m,p}} = 3.6$, $^5J_{\text{p,p}} = 1.8$ Hz. — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3102, 3065, 3019, 2011*, 1893*, 1870*, 1825* [4 $\nu(\text{C}=\text{O})$], 1587, 1462, 1438, 1220*, 1190*, 1108, 1024, 724, 690, 628, 528.

$\text{C}_{38}\text{H}_{27}\text{MoN}_2\text{O}_7\text{PS}$ (782.6)

Ber. C 58.32 H 3.46 N 3.58 O 14.31 S 4.10

Gef. C 57.94 H 3.61 N 3.41 O 14.10 S 3.98

Tetraphenylphosphonium-[(2,2'-bipyridin-5-sulfonat)tetracarbonylwolfram(0)] (**4f**): Lange, dunkelrote Nadeln. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 8.15$ (d, 3-H), 8.38 (dd, 4-H), 9.47 (d, 6-H), 8.20 (d, 3'-H), 7.99 (dt, 4'-H), 7.39 (m, 5'-H), 9.18 (d, 6'-H), 7.64 (m, 8H, o-H), 7.76 (m, 8H, m-H), 7.93 (m, 4H, p-H); $^3J_{\text{H,H}}$ ca. 8.0, $^3J_{\text{o,p}} = 13.3$, $^4J_{\text{m,p}} = 3.6$, $^5J_{\text{p,p}} = 1.8$ Hz. — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3098, 3060, 2962, 2004*, 1884*, 1856*, 1823*, 1811* [5 $\nu(\text{C}=\text{O})$], 1462, 1437, 1241*, 1222*, 1106, 1025, 790, 753, 724, 705, 689, 628, 525.

$\text{C}_{38}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_7\text{PSW}$ (870.5)

Ber. C 52.43 H 3.13 N 3.22 O 12.87 P 3.56 S 3.68 W 21.12

Gef. C 52.40 H 3.27 N 3.11 O 12.19 P 3.52 S 3.84 W 20.64

(N-Benzyl-2,2'-bipyridin-5-sulfonamid)tetracarbonylchrom(0) (**4g**): Bei Umkristallisation aus Tetrahydrofuran/*n*-Hexan wird **4g** als graurotes Pulver erhalten, das sich nur in THF und polareren organischen Solventien löst. — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2924, 2853, 2009*, 1897*, 1880*, 1833* [4 $\nu(\text{C}=\text{O})$], 1460, 1344*, 1169*, 790, 747, 701, 647.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{CrN}_3\text{O}_6\text{S}$ (489.4)

Ber. C 51.94 H 3.09 Cr 10.62 N 8.59 O 19.61 S 6.55

Gef. C 51.93 H 3.29 Cr 9.76 N 8.69 O 19.31 S 7.5

(N-tert-Butyl-2,2'-Bipyridin-5-sulfonamid)tetracarbonylmolybdän(0)-Dichlormethan-Addukt (**4h**) wird durch Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Hexan (1:3) analysenrein in Form kleiner roter Kristalle erhalten, die ein halbes Molekül Dichlormethan pro Formeleinheit enthalten. Große Kristalle von **4h**, die ein Molekül THF pro Formeleinheit enthalten, können durch Übersichten einer Lösung in THF mit *n*-Hexan bei -30°C erhalten werden⁴⁾. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta = 8.23$ (d, 3-H), 8.38 (dd, 4-H), 9.58 (d, 6-H), 8.22 (d, 3'-H), 8.03 (m, 4'-H), 7.50 (m, 5'-H), 9.21 (d, 6'-H), 4.9 (br, NH), 1.39 (s, 9H, CH_3); $^3J_{3,4} = 8.6$, $^4J_{4,6} = 1.0$, $^3J_{3',4'} = 8.5$, $^3J_{4',5'} = 7.6$, $^3J_{5',6'} = 5.5$ Hz. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.53 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta = 204.12$ (CO), 153.29 (C-2), 153.15 (C-2'), 137.40 (C-3), 135.11 (C-3'), 123.11 (C-4), 121.79 (C-4'), 141.06 (C-5), 126.20 (C-5'), 156.83 (C-6), 150.74 (C-6'), 55.21 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 30.26 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3317, 3264 $\nu(\text{N-H})$, 2975, 2871, 2016*, 1903*, 1878*, 1828*, 1817* [5 $\nu(\text{C}=\text{O})$], 1595, 1463, 1435, 1370, 1336*, 1159*, 1142, 1122, 1104, 1005, 792, 748, 701, 616, 582.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{MoO}_6\text{S} \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (541.8)

Ber. C 41.01 H 3.35 Mo 17.71 N 7.76 O 17.72 S 5.95

Gef. C 41.31 H 3.45 Mo 18.35 N 7.78 O 17.79 S 5.95

(N-Benzyl-2,2'-bipyridin-5-sulfonamid)tetracarbonylwolfram(0) (**4i**): Durch Übersichten einer Lösung von **4i** in THF mit dem vierfachen Volumen *n*-Hexan erhält man im Verlauf einer Woche lange, in der Aufsicht metallisch grün glänzende, in der Durchsicht rotbraune, luftstabile Nadeln. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 8.17$ (m, 2H, 3-, 3'-H), 8.22 (dd, 4-H), 9.50 (s, 6-H), 8.07 (m, 4'-H), 7.53 (m, 5'-H), 9.27 (d, 6'-H), 7.3 (m, 5H, arom. H), 6.7 (br, NH), 4.40 (d, 2H, CH_2), $^3J_{\text{H,H}}$ ca. 8, $^4J_{\text{H,H}}$ ca. 1, $^3J_{\text{NH,CH}_2}$ ca. 4 Hz. — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3267 $\nu(\text{N-H})$, 3109, 3075, 3035,

2007*, 1890*, 1867*, 1823* [4 $\nu(\text{C}=\text{O})$], 1462, 1342*, 1168*, 789, 748, 702, 626, 614, 594, 574, 559.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6\text{SW}$ (621.2)

Ber. C 40.60 H 2.43 N 6.76 O 15.45 S 5.16 W 29.59

Gef. C 40.48 H 2.54 N 6.72 O 15.75 S 5.29 W 29.18

Tetracarbonyl[N-(2-pyridylmethyl)-2,2'-bipyridin-5-sulfonamid]-wolfram(0)-Dichlormethan-Addukt (**4k**): Durch Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Hexan (1:2) erhält man **4k** in Form kleiner, roter Kristalle, die pro Formeleinheit ein viertel Molekül Dichlormethan enthalten. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C, Nummerierung des Pyridyl-Ringes analog **1f**): $\delta = 8.15$ (d, 3-H), 8.30 (dd, 4-H), 9.52 (d, 6-H), 8.20 (d, 3'-H), 8.02 (dt, 4'-H), 7.50 (m, 5'-H), 9.25 (d, 6'-H), 8.44 (d, a-H), 7.15 (t, b-H), 7.62 (t, c-H), 7.22 (d, d-H), 6.53 (br, NH), 4.46 (d, 2H, CH_2); $^3J_{3,4} = 8.6$, $^4J_{4,6} = 1.0$, $^3J_{3',4'} = 8.6$, $^3J_{4',5'} = 7.8$, $^3J_{5',6'} = 5.5$, $^3J_{a,b} = 4.3$, $^3J_{b,c} = ^3J_{c,d} = 8.1$, $^3J_{\text{NH,CH}_2} = 4.3$ Hz. — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3438, 3276 $\nu(\text{N-H})$, 3060, 2926, 2852, 2005*, 1890*, 1875*, 1819* [4 $\nu(\text{C}=\text{O})$], 1598, 1462, 1437, 1343*, 1166*, 1122, 1105, 792, 748, 702, 622, 595, 578, 560. — MS (FD, THF, bez. auf ^{184}W): m/z (%) = 622 (92) [M^+], 327 (100) [$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S} + \text{H}^+$].

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6\text{SW} \cdot 1/4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (688.5)

Ber. C 37.80 H 2.27 N 8.71 O 14.92 S 4.98 W 28.57

Gef. C 38.19 H 2.53 N 8.56 O 14.85 S 5.15 W 28.28

10. *(2,2'-Bipyridin-5-sulfonopiperidid)tetracarbonylmolybdän(0)* (**4l**): 0.51 g (2.0 mmol) **1e** werden in einem Gemisch aus 30 ml Dichlormethan und 5 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Zu dieser Suspension gibt man 0.83 g (2.2 mmol) **3d**. Innerhalb weniger Sekunden entsteht eine tief rotviolette Lösung. Man läßt noch 2 h bei Raumtemp. rühren und entfernt anschließend die Lösungsmittel im Ölpumpenvak. Der rote Rückstand wird pulverisiert und zweimal mit je 30 ml Diethylether gewaschen. Man nimmt in 30 ml Dichlormethan auf und filtriert über eine mit ausgeheiztem Celite® (Aldrich Nr. 16,743-6) belegte Fritte, um das bei der Reaktion entstandene Piperidiniumchlorid zu entfernen. Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt mit Dichlormethan als mobiler Phase von einer 15 cm hoch mit SiO_2 (Merck, Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.200) beschickten Chromatographiesäule (Durchmesser 2.0 cm) eluiert. Die Verbindung **4l** kann durch Übersichten einer konzentrierten Lösung in Dichlormethan mit dem zweifachen Volumen Diethylether in kristalliner Form erhalten werden. Ausb. 0.47 g (46%). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta = 8.20$ (m, 3H, 3-, 4-, 3'-H), 9.40 (s, 6-H), 7.99 (dt, 4'-H), 7.47 (m, 5'-H), 9.18 (d, 6'-H), 3.18 (t, 4H, α -H), 1.70 (q, 4H, β -H), 1.51 (q, 2H, γ -H); $^3J_{3,4} = ^3J_{3',4'} = ^3J_{4',5'}$ ca. 8, $^3J_{5',6'} = ^3J_{\alpha,\beta} = ^3J_{\beta,\gamma} = 5.5$ Hz. — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3105, 3061, 2936, 2852, 2014*, 1902*, 1874*, 1825* [4 $\nu(\text{C}=\text{O})$], 1463, 1438, 1367, 1345, 1278, 1173, 1142, 1121, 1105, 1055, 1033, 937, 791, 747, 721, 641, 601, 590, 549.

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{MoN}_3\text{O}_6\text{S}$ (511.4)

Ber. C 44.36 H 3.35 N 8.22 O 18.76

Gef. C 44.02 H 3.29 N 7.61 O 18.93

11. *Tetraphenylphosphonium-[(2,2'-bipyridin-5-sulfonat)dibromotetracarbonylmolybdän(II)]* (**5**): Zu einer Lösung von 0.39 g (0.50 mmol) **1d** in 30 ml Dichlormethan tropft man bei Raumtemp. innerhalb von 15 min eine Lösung von 26 μl (80 mg, 0.5 mol) Brom in 15 ml Dichlormethan. Die Farbe der Lösung wechselt dabei unter Gasentwicklung von tiefrot nach dunkelbraun. Man läßt noch 30 min Rühren, entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvak., wäscht den braunen, klebrigen Rückstand zweimal mit je 20 ml Diethylether und nimmt in 20 ml Dichlormethan auf. Nach Filtrieren über eine mit Celite® belegte Fritte erhält man eine dunkelbraune Lösung, die mit 60 ml Diethylether übersättigt wird. Im Verlauf

von 2 Tagen fallen 0.33 g (72%) **5** als braunes Pulver, das sich nur noch in DMF und DMSO gut löst. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 20°C): $\delta = 8.32$ (m, 2H, 3-, 3'-H), 8.60 (d, 4-H), 8.91 (d, 6-H), 8.47 (d, 4'-H), 8.22 (m, 5'-H), 8.80 (d, 6'-H), 7.63 (m, 8H, *o*-H), 7.76 (m, 8H, *m*-H), 7.92 (m, 4H, *p*-H); $^3J_{\text{H,H}}$ ca. 8.1, $^3J_{\text{o,p}} = 13.3$, $^4J_{\text{m,p}} = 3.6$, $^5J_{\text{p,p}} = 1.8$ Hz. — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3061, 2963, 2922, 2038*, 1975*, 1873* [$3 \nu(\text{C}=\text{O})$], 1602, 1468, 1437*, 1373, 1238*, 1221*, 1168, 1147, 1136, 1108*, 1055, 1027*, 1000, 797, 754, 724*, 708, 690*, 630*, 528*.

$\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{MoN}_2\text{O}_6\text{PS}$ (914.4)

Ber. C 48.60 H 2.98 Mo 10.49 N 3.06 O 17.48 P 3.39

Gef. C 48.34 H 3.26 Mo 10.65 N 3.10 O 16.87 P 3.29

12. *Tetraphenylphosphonium-[(2,2'-bipyridin-5-sulfonat) bromotricarbonylmangan(I)]* (**7**): 0.53 g (1.95 mmol) **6** und 1.02 g (1.78 mmol) **1d** werden unter Schutzgas (N_2) in 50 ml absol. Ethanol gelöst. Die Lösung wird 30 min unter Rückfluß erhitzt. Es tritt Gasentwicklung auf, und die anfangs gelbe Lösung färbt sich intensiv orangefarben. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung im Ölpumpenvak. auf 15 ml eingeeengt. Nach Zugabe von 45 ml Diethylether und Kühlung auf -30°C fällt ein gelber Feststoff aus. Man dekantiert die überstehende Lösung, wäscht den Rückstand zweimal mit je 30 ml Diethylether und trocknet i. Vak. Durch Umkristallisation aus einer konzentrierten Lösung in Dichlormethan, die mit dem zweifachen Volumen Diethylether überschichtet wird, erhält man 0.94 g (59%) **7** in Form eines orangegelben, luftbeständigen, mikrokristallinen Feststoffes, der sich nur in polaren organischen Solventien löst. Pro Formeleinheit findet sich ein drittel Molckül Dichlormethan. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): Von $\delta = 7.50$ (5'-H) bis 9.55 (6-H). Alle Signale sind breit, vermutlich aufgrund von paramagnetischen Verunreinigungen. Ihre Lagen stimmen mit denen verwandter Verbindungen überein. — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3064, 3026, 3001, 2982, 2024*, 1938*, 1898* [$3 \nu(\text{C}=\text{O})$], 1603, 1483, 1467, 1437*, 1376, 1311, 1228*, 1186, 1163, 1132, 1107*, 1027*, 996, 930, 845, 795, 757, 725*, 706, 688, 630*, 587*, 528*.

$\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{BrMnN}_2\text{O}_6\text{PS} \cdot 1/3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (821.5)

Ber. C 54.76 H 3.39 Br 9.72 Cl 2.88 Mn 6.68 N 3.41
O 11.68 P 3.77 S 3.90

Gef. C 54.76 H 3.49 Br 10.11 Cl 1.89 Mn 7.06 N 3.43
O 11.83 P 3.71 S 4.05

13. *Tetracarbonyl(5-hydroxy-2,2'-bipyridin)chrom(0)-THF-Addukt* (**8**): Eine Lösung von 0.23 g (1.34 mmol) **2** in 30 ml Dichlormethan wird mit 0.38 g (1.47 mmol, 1.1 Äquiv.) **3a** versetzt. Man erhält eine gelbe Lösung. Nach Zugabe von 5 ml THF wechselt die Farbe der Lösung langsam nach rot. Man läßt 24 h rühren, entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvak., wäscht den orangefarbenen Rückstand zweimal mit je 15 ml *n*-Hexan und kristallisiert aus 15 ml THF, das mit 15 ml Diethylether überschichtet wird, um. Ausb. 0.32 g (58%) analysenreines **8** in Form orangefarbener, luftstabiler Nadeln, die sich nur in polaren organischen Solventien gut lösen. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 20°C): $\delta = 8.31$ (m, 2H, 3-, 3'-H), 7.50 (m, 2H, 4-, 5'-H), 9.11 (s, 6-H), 8.05 (t, 4'-H), 8.86 (s, 6'-H), 9.86 (br. OH); $^3J_{\text{H,H}}$ ca. 8 Hz. — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3490*, 3427*, 3382* [$3 \nu(\text{OH}, \text{assoziert})$], 2923, 2854, 2004, 1895*, 1869*, 1809*, 1789 [$5 \nu(\text{C}=\text{O})$], 1659, 1639, 1627, 1608, 1582, 1469, 1091, 1049, 1026 [$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C}, \text{THF})$], 788, 728, 697, 648, 629, 555, 464.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{CrN}_2\text{O}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (408.3)

Ber. C 52.95 H 3.95 Cr 12.73 N 6.86

Gef. C 52.87 H 4.06 Cr 12.89 N 7.18

14. *Allgemeine Synthesevorschrift für die Peroxo-Komplexe 10a und 10b*: Eine Suspension von 1.00 g (7.0 mmol) MoO_3 in 20 ml

30proz. H_2O_2 wird auf 60°C erwärmt. Im Verlauf von 2 h bildet sich unter Gasentwicklung eine gelbe Lösung. Die Lösung wird durch Filterwatte filtriert und mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Auf diese Weise erhält man eine 0.07 M Lösung von $\text{MoO}(\text{O}_2)_2$ (**9**). Sie ist bei Raumtemp. mehrere Tage ohne Zersetzung haltbar. Zur Synthese der Chelatkomplexe wird der Ligand in Methanol gelöst und diese Lösung mit einer äquimolaren Menge **9** in Wasser/ H_2O_2 (s.o.) versetzt. Dabei sollte darauf geachtet werden, daß mindestens das vierfache Volumen Methanol vorliegt. Die Peroxo-Komplexe werden in Ausbeuten zwischen 60 und 80% erhalten.

Tetraphenylphosphonium-[(2,2'-bipyridin-5-sulfonat)oxodiperoxomolybdän(VI)]-Dihydrat (**10a**): Beim langsamen Verdunsten der Lösungsmittel bilden sich große, gelbe Kristalle des Dihydrats, die sich nur noch in stark polaren Lösungsmitteln (DMF, DMSO) lösen. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_7]\text{DMF}$, 20°C): Lit.⁴⁾. — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3086, 3062, 3027, 2962, 2924, 2854, 1606, 1590, 1467, 1438*, 1234*, 1224*, 1109*, 1027*, 950* [$\nu(\text{Mo}=\text{O})$], 865*, 856 [$2 \nu(\eta^2-\text{O}_2)$], 795, 754*, 725*, 705*, 690*, 671, 629*, 585, 528*.

$\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{MoN}_2\text{O}_8\text{PS} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (786.6)

Ber. C 51.92 H 3.97 Mo 12.20 N 3.56

Gef. C 51.54 H 3.71 Mo 12.35 N 3.53

(N-tert-Butyl-2,2'-bipyridin-5-sulfonamid)oxodiperoxomolybdän(VI) (**10b**): Nach 15 min fällt **10b** aus der Reaktionslösung aus. Man filtriert ab, wäscht mit Methanol und Diethylether und läßt an der Luft trocknen. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_7]\text{DMF}$, 20°C): Lit.⁴⁾. — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3260* [$\nu(\text{N}-\text{H})$], 3102, 3056, 2973, 1606, 1593, 1469, 1438, 1427, 1397, 1375, 1325*, 1240, 1208, 1160*, 1127, 1108, 1010, 950* [$\nu(\text{Mo}=\text{O})$], 864* [$\nu(\eta^2-\text{O}_2)$], 794, 751, 701*, 671, 615*, 589*, 538, 509.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{MoN}_3\text{O}_7\text{S}$ (467.3)

Ber. C 35.98 H 3.67 Mo 20.53 N 8.99 O 23.97 S 6.86

Gef. C 36.54 H 3.51 Mo 19.91 N 9.10 O 23.38 S 7.20

15. *Tetra-n-butylammonium-[(2,2'-bipyridin-5-sulfonat)methyltrioxorhenium(VII)]* (**12**): Zu einer Lösung von 70 mg (0.28 mmol) **11** in 15 ml Dichlormethan gibt man bei Raumtemp. 134 mg (0.28 mmol) **1c**. Sofort nach der Zugabe färbt sich die zunächst farblose Lösung gelb. Nach 15 min fällt ein violettes Öl aus. Durch Zugabe von 10 ml *n*-Pentan wird das gesamte Produkt ausgefällt. Das überstehende klare Lösungsmittel wird dekantiert und der ölige Rückstand mehrmals mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen. Ausb. 200 mg (98%) **12** in pulveriger Form. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 8.31$ (d, 3-H), 8.53 (dd, 4-H), 9.34 (d, 6-H), 8.36 (d, 3'-H), 8.09 (dt, 4'-H), 7.54 (dt, 5'-H), 8.96 (d, 6'-H), 3.24 (m, 8H, α -H), 1.63 (m, 8H, β -H), 1.37 (m, 8H, γ -H), 0.95 (t, 12H, δ -H), 1.17 (br, 3H, ReCH_3); $^3J_{3,4} = 7.9$, $^4J_{4,6} = 1.8$, $^3J_{3,4'} = ^3J_{4,5'} = ^3J_{5,6'} = 7.9$, $^3J_{\gamma,\delta} = 7.3$ Hz. — IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2950*, 2934*, 2870, 1603, 1598, 1490, 1470, 1434, 1381, 1370, 1240*, 1225*, 1175, 1150, 1134, 1113, 1055, 1030*, 941*, 918*, 855* [$3 \nu(\text{Re}=\text{O})$], 799, 752, 738, 710*, 631*.

$\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{O}_6\text{ReS}$ (727.0)

Ber. C 44.61 H 6.33 N 5.78 O 13.22

Gef. C 43.87 H 6.38 N 5.57 O 13.40

16. *Tetraphenylphosphonium-[(2,2'-bipyridin-5-sulfonat)(1,2-cyclohexandiolato)dioxosmium(VI)]* (**14**): Eine Lösung von 0.25 g (1.00 mmol) **13** in 20 ml Dichlormethan wird mit 0.55 g (0.96 mmol) **1d** versetzt. Es entsteht eine schmutzig gelbe Lösung. Nach Zugabe von 0.50 ml (0.40 g, 4.8 mmol) Cyclohexan erfolgt ein Farbumschlag nach rot. Man läßt 12 h rühren und entfernt anschließend das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. aus der nun braunen Lösung. Zurück bleibt ein brauner, klebriger Feststoff. Durch dreimaliges Auflösen dieses Feststoffes in 10 ml CH_2Cl_2 und Ausfällen mit 50 ml Diethylether erhält man 0.82 g (94%) **14** als hellbraunes Pulver. —

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 8.04 (d, 3-H), 8.23 (dd, 4-H), 9.43 (d, 6-H), 8.11 (d, 3'-H), 8.00 (dd, 4'-H), 7.67 (dd, 5'-H), 9.12 (dd, 6'-H), 7.60 (dd, o-H), 7.74 (dt, m-H), 7.89 (dt, p-H), 4.29 (2 m, 2 × 1H, a-H), 2.19 (m, 2H, b-H), 1.90 (m, 2H, c-H), 1.69 (m, 2H, d-H), 1.41 (m, 2H, e-H); ³J_{3,4} = 8.2, ⁴J_{4,6} = 1.8, ³J_{3',4'} = 8.9, ⁴J_{3,5} = 1.8, ³J_{4,5} = 7.9, ⁴J_{4,6} = 1.2, ³J_{5,6} = 5.5, ³J_{H,H} = 7.6, ³J_{o,p} = 12.8, ⁴J_{m,p} = 3.6, ⁵J_{p,p} = 1.8, ³J_{a,a'} = 36.3 Hz. — IR (KBr, ν in cm⁻¹): 3058, 2929, 2855, 1599, 1485, 1468, 1440*, 1238*, 1222*, 1168, 1141, 1109*, 1054, 1030*, 997, 980*, 828* [ν(Os=O)], 798, 758, 725, 710, 691*, 676, 630*, 592, 529*.

C₄₀H₃₇N₂O₇OsPS (912.0)

Ber. C 52.68 H 4.09 N 3.07 O 12.28 P 3.51

Gef. C 51.09 H 4.00 N 2.80 O 12.36 P 3.13

CAS-Registry-Nummern

1a: 2767-24-0 / **1b**: 58335-94-7 / **1c**: 127618-88-6 / **1d**: 127618-89-7 / **1f**: 127618-91-1 / **1g**: 127618-92-2 / **1h**: 127618-93-3 / **2**: 1802-32-0 / **3a**: 12146-36-0 / **3b**: 12146-37-1 / **3c**: 12129-25-8 / **3d**: 59967-36-1 / **4a**: 127618-94-4 / **4b**: 127618-97-7 / **4c**: 127618-95-5 / **4d**: 127618-99-9 / **4e**: 127619-00-5 / **4f**: 127619-02-7 / **4g**: 127619-03-8 / **4h**: 127619-04-9 / **4i**: 127619-05-0 / **4k**: 127619-06-1 / **4l**: 127619-07-2 / **5**: 127619-09-4 / **6**: 14516-54-2 / **7**: 127619-11-8 / **8**: 127619-12-9 / **10a**: 127645-40-3 / **10b**: 127619-13-0 / **11**: 70197-13-6 / **12**: 127645-42-5 / **13**: 20816-12-0 / **14**: 127619-15-2 / Cyclohexen: 110-83-8 / 2,2'-Bipyridin: 366-18-7 / tert-Butylamin: 75-64-9 / Benzylamin: 100-46-9 / α-Picolylamin: 3731-51-9

¹⁾ III. Mitteilung: W. A. Herrmann, J. Kellner, H. Riepl, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

²⁾ W. R. McWhinnie, J. D. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **12** (1969) 135.

³⁾ ^{3a)} G. Sprintschnick, H. W. Sprintschnick, P. P. Kirsch, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4947. — ^{3b)} C. Botteghi, A.

Schionato, G. Chelucci, H. Brunner, A. Kürzinger, U. Obermann, *J. Organomet. Chem.* **370** (1989) 17. — ^{3c)} J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1121; *Angew. Chem. Int. Ed.* **27** (1988) 1095.

⁴⁾ W. A. Herrmann, W. R. Thiel, J. G. Kuchler, J. Behm, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1963, nachstehend.

⁵⁾ ^{5a)} N. H. Pirzada, P. M. Pojer, L. A. Summers, *Z. Naturforsch., Teil B*, **31** (1976) 115. — ^{5b)} S. Anderson, E. C. Constable, K. R. Seddon, J. E. Turp, J. E. Baggot, M. J. Pilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2247.

⁶⁾ Organikum, 2. Nachdruck der 14. Aufl., S. 686, VEB Verlag der Wissenschaften, DDR Berlin 1976.

⁷⁾ ^{7a)} R. B. King, J. J. Eisch, *Organomet. Synth.* **1** (1965) 122. —

^{7b)} R. B. King, A. Fronzaglia, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **21** (1965) 547. — ^{7c)} D. P. Tate, J. M. Augl, W. R. Knipple, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 3590.

⁸⁾ D. J. Darensbourg, R. L. Kump, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 2680.

⁹⁾ M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4713.

¹⁰⁾ L. H. Staal, A. Oskam, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **170** (1979) 235.

¹¹⁾ ^{11a)} H. Arzoumanian, J.-F. Pètrignani, M. Pierrot, F. Ridouane, J. Sanchez, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 3377. — ^{11b)} C. Djordjevic, B. C. Puryear, N. Vuletic, C. J. Abelt, S. S. Sheffield, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 2926. — ^{11c)} D. Westlake, R. Kergoat, J. E. Guerschais, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **280** (1975) 113.

¹²⁾ H. Mimoun, I. S. de Roch, L. Sajus, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 1481.

¹³⁾ W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, E. Herdtweck, P. Kiprof, G. Weichselbaumer, *J. Organomet. Chem.* **73** (1989) 351.

¹⁴⁾ R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-catalyzed Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press, New York 1986.

¹⁵⁾ W. P. Griffith, *Comprehensive Coordination Chemistry* (G. Wilkinson, Hrsg.), Bd. 4, S. 519ff., Pergamon Press, Oxford 1987.

¹⁶⁾ W. P. Griffith, R. Rossetti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1972**, 1449.

¹⁷⁾ W. A. Herrmann, R. A. Fischer, H.-J. Kneuper, *J. Organomet. Chem.* **330** (1987) 365.

¹⁸⁾ G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3, 3. Aufl., S. 1950, Enke-Verlag, Stuttgart 1981.

[96/90]