

- [14] R. B. Woodward & R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 4389 (1965); K. Fukui & H. Fujimoto, Tetrahedron Letters 1966, 251; A. Brown, M. J. S. Dewar & W. Schoeller, J. Amer. chem. Soc. 92, 5516 (1970); M. J. S. Dewar & D. H. Lo, *ibid.* 93, 7201 (1971); vgl. auch: M. J. S. Dewar, S. Kirschner & H. W. Kollmar, *ibid.* 96, 5240 (1974); M. J. S. Dewar, S. Kirschner, H. W. Kollmar & L. E. Wade, *ibid.* 96, 5242 (1974); R. Hoffmann & W. D. Stohrer, *ibid.* 93, 6941 (1971).
- [15] S. W. Benson, 'Thermochemical Kinetics', J. Wiley & Sons, New York 1968; S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw & R. Walsh, Chem. Rev. 69, 279 (1969).
- [16] P. Salomaa & P. Nissi, Acta chem. scand. 21, 1386 (1967).
- [17] E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal & G. A. Morrison, 'Conformational Analysis', Interscience Publ., New York 1965.
- [18] E. L. Eliel & C. Knoeber, J. Amer. chem. Soc. 90, 3444 (1968); vgl. auch: C. Romers, C. Altona, H. R. Buys & E. Havinga, Topics in Stereochemistry 4, 39 (1969).
- [19] W. Sucrow & W. Richter, Chem. Ber. 104, 3679 (1971); W. Sucrow, W. Richter & S. Slopianke, *ibid.* 104, 3689 (1971).
- [20] D. K. Black & S. R. Landor, J. chem. Soc. 1965, 5225.
- [21] D. E. McGreev & B. D. Page, Canad. J. Chemistry 47, 866 (1969).
- [22] a) R. F. Nystrom & W. G. Brown, J. Amer. chem. Soc. 69, 1197 (1947); b) L. F. Hatch & S. S. Nesbitt, *ibid.* 72, 727 (1950).
- [23] P. J. Ashworth, G. H. Mansfield & M. C. Whiting, Org. Synth., Coll. Vol. IV, 128 (1963).

142. «N_α/N_β-Isomerie» bei äquatorial koordinierten 1:2-Co(III)-Komplexen aus 2-Hydroxy-6-methylphenyl-1,1'-azonaphtholen-(2')

von Eginhard Steiner und Guido Schetty

Zentrale Forschungslaboratorien der Ciba-Geigy AG, 4000-Basel

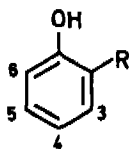
(6. V. 75)

Zusammenfassung. An *o, o'*-Dihydroxyphenylazomethin- und -azofarbstoffen, welche im Phenylrest eine zur Azomethin- bzw. Azogruppe *o*-ständige Methylgruppe besitzen, wurden die Unterschiede der CH₃-Protonensignale im ¹H-NMR.-Spektrum beim Übergang der Liganden zu den 1:2-Co(III)-Komplexen untersucht. Die beobachteten Regelmäßigkeiten unterstützen und ergänzen die in [1] gemachten Feststellungen.

Ausserdem wird durch die Einführung der CH₃-Gruppe in die genannte Stellung bei «Phenylazo-2-naphthol-Komplexen» eine «N_α/N_β-Isomerie» induziert, die bei Abwesenheit dieser CH₃-Gruppe nicht auftritt.

Dieses Ergebnis ist ein Hinweis dafür, dass grundsätzlich jedem *o, o'*-Dihydroxyazofarbstoff diese Isomeriefähigkeit inhärent ist.

Die Änderung der chemischen Verschiebung im ¹H-NMR.-Spektrum der Methylprotonensignale durch Komplexbildung von Diarylazomethin- und Diarylazofarbstoffen zu 1:2-Co(III)-Komplexen ermöglicht bei letzteren die Bestimmung des koordinierten Stickstoffatoms [1]. Untersucht wurden indessen nur die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen in den Stellungen 4, 5 und 6 in **1** (bzw. in dessen 1:2-Co(III)-Komplexen), wobei beim Übergang von den Liganden zu den Komplexen eine zunehmende Verschiebung nach höherem Feld festgestellt wurde.



1

(R = *o*-Hydroxy-azo- oder -azomethinrest)

Die Untersuchung auf die noch fehlende 3-Stellung auszudehnen, schien uns sinnvoll.

Wiederum bestimmten wir die chemischen Verschiebungen an *o,o'*-Dihydroxy-diarylazomethinen, hier allerdings nicht in grösseren Reihen, sondern nur mit den Liganden **2a–e** (Tab. 1).

Bei allen diesen Liganden wurden die Protonensignale der 3-ständigen Methylgruppe durch die Kobaltierung zu tieferem Feld verschoben, um 50–70 Hz bei der Koordination des accolaren und um 10–30 Hz bei der Koordination des discolaren Stickstoffatoms. Damit wird auch hier die Regel 1. von [1] bestätigt, wonach das

Tabelle 1. Differenzen der chemischen Verschiebungen (Hz) der accolaren (ac) und discolaren (dc)¹⁾ 3-CH₃-Protonensignale zwischen Ligand (L) und Komplex (K)²⁾ in den Azomethinen **2a–e**



2

<u>2</u>	X	Y	$[\Delta \nu(\text{L-K})]_{\text{ac}}$	$[\Delta \nu(\text{L-K})]_{\text{dc}}$	$\Delta \text{ac-dc}$
<u>a</u>			-50	-28	22
<u>b</u>			-57	—	27
<u>c</u>			—	-30	
<u>d</u>			-67	—	56
<u>e</u>			—	-11	

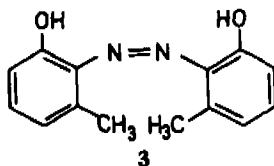
1) Nomenklatur vgl. [1].

2) 1:2-Co(III)-Komplex.

Protonensignal derjenigen Methylgruppe, die sich an dem das koordinierte Stickstoffatom tragenden (accolaren) Phenylrest befindet, zu tieferem Feld verschoben ist als im Falle der discolaren Stellung der CH₃-Gruppe. Allerdings streuen hier die absoluten Werte wesentlich stärker als diejenigen in den früher [1] untersuchten Modellen, und zwar in dem Ausmass, dass die Differenz zwischen ac- und dc-Koordinationen ($\Delta(\text{ac-dc})$) zwischen 20-60 Hz zu liegen kommt.

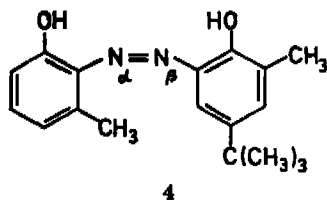
Es verblieb nun, die Verhältnisse analoger oder naheliegender Azofarbstoffe zu untersuchen und mit denen der Azomethine zu vergleichen.

Das zu **2a** isostere, symmetrische Dihydroxyazotoluol **3** ergibt im Komplex sowohl ein accolares wie auch ein discolares CH₃-Protonensignal gleicher Intensität, die

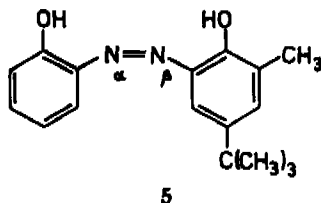


im Vergleich mit dem Ligand um 42 bzw. 12 Hz nach tieferem Feld verschoben sind: Der Wert $\Delta(\text{ac-dc}) = 30$ Hz liegt in der Bandbreite der bei den Azomethinen gefundenen Differenzen.

Beim unsymmetrischen Liganden **4** (isoster zu **2b** und **2c**) wurde entsprechend den Befunden in [1] die Bildung «N_α/N_β-Isomere» erwartet und gefunden. Das Iso-



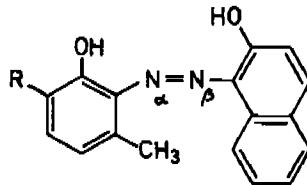
merengemisch aus **4** gibt für die in *o*-Stellung zur Azogruppe stehende Methylgruppe je ein Signal bei 2,70 ppm und 2,97 ppm. Somit tritt auch hier die zwischen den entsprechenden Azomethinen **2b** und **2c** gefundene Differenz $\Delta(\text{ac-dc})$ von 27 Hz auf. Bemerkenswert ist das Überwiegen der Koordination am N_β-Stickstoffatom mit 92%



(Intensität des Signals bei 2,70 ppm), während in den Komplexen aus **5** nur 30% N_β- und 70% N_α-Koordination gefunden wurde [1].

Mit Ausnahme sehr geringer Mengen an Isomeren, deren Struktur noch nicht aufgeklärt ist [2], hat in den bis jetzt untersuchten Komplexen vom Typus 2-Hydroxyphenyl-1,1'-azonaphthol-(2') ausschliesslich das dem Phenylrest benachbarte Stick-

stoffatom als dritte Koordinationsstelle fungiert. Daher war für die Komplexe²⁾ aus **6a** und **6b** je ein Protonensignal der 3-ständigen CH₃-Protonen zu erwarten, das gegenüber jenem der Liganden um 50–70 Hz nach tieferem Feld verschoben sein sollte. Diese Signale wurden auch tatsächlich gefunden³⁾. Überraschenderweise treten



6 a, R = H
6 b, R = CH₃

aber neben diesen Signalen auch um nur *ca.* 30 Hz nach tieferem Feld verschobene Signale⁴⁾ auf, die aufgrund der festgestellten Bandbreite für die Differenzen $\Delta(ac-dc)$ mit hoher Sicherheit als Signale «N _{β} -Isomere» qualifiziert werden dürfen.

Dass es sich nicht etwa um Isomere der facialen Koordinationsweise [3] handelt, beweist der Sinusverlauf des Elektronenspektrums (Fig. 1) des Isomerengemisches aus **6a**.

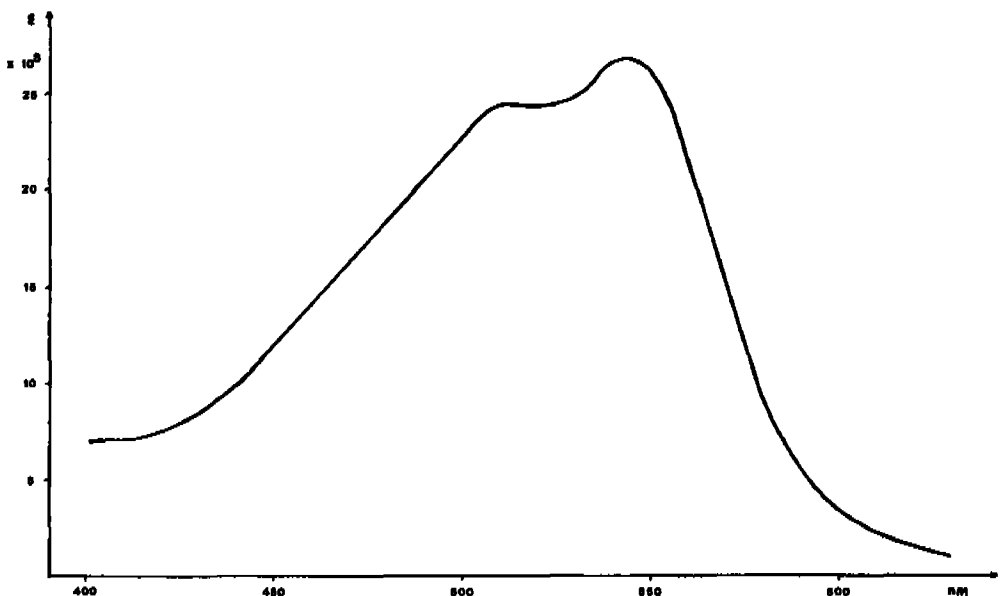
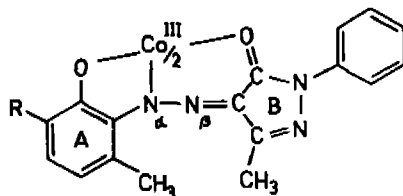


Fig. 1. Elektronenspektrum von **6a** in Methylcellosolve

Die überraschende Tatsache, dass die Liganden **6** auch «N _{β} » koordinierte Komplexe ergeben, könnte mit den besonderen sterischen Verhältnissen der Liganden (tetra-*o*-substituierte Azogruppe) zusammenhängen.

³⁾ **6a**: $[\Delta\delta(L-K)] = -61$ Hz; **6b**: $[\Delta\delta(L-K)] = -63$ Hz.

⁴⁾ **6a**: $[\Delta\delta(L-K)] = -29$ Hz; **6b**: $[\Delta\delta(L-K)] = -27$ Hz.



7
a, R = H; b, R = CH₃

Allerdings entstehen die Komplexe 7⁵⁾, wo ähnliche sterische Gegebenheiten vorliegen, isomerenfrei. Im Falle von **6b** erhöht zudem die zusätzliche Methylgruppe die «N_β-Koordination» (37% statt 26%; Tabelle 2), womit auch elektronische Einflüsse in Betracht gezogen werden können.

Das Ergebnis, dass auch ein *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoff aus der Reihe 2-Aminophenol → β-Naphtol «N_α/N_β»-isomere Co(III)-Komplexe bilden kann, ist ein Hinweis dafür, dass grundsätzlich jedem *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoff diese Isomeriefähigkeit inhärent ist und dann auftritt, wenn die Polarisation der Azogruppe durch geeignete Substitution der Molekel stark herabgesetzt ist.

Tabelle 2. Differenz der chemischen Verschiebungen (Hz) zwischen den *accolaren* (ac) und den *discolaren* (dc) 3-Methylprotonen-Signalen und deren prozentuale Verteilung in den Komplexbesetzen erhalten aus den Liganden **6a** und **6b**

6	R	[Δν (Hz)]	% ac	% dc
		ac - dc		
<u>a</u>	H	32	74	26
<u>b</u>	CH ₃	36	63	37

Experimenteller Teil

Zwischenprodukte. Die zur Darstellung der Azo- und Azomethin-Liganden verwendeten Zwischenprodukte sind bekannt.

Azo-Liganden. **3** wurde aus 2-Amino-3-methylphenol über den Kupferkomplex seines Diazoniumsalzes nach [4] dargestellt und durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Alox Brockmann) mit Äthanol gereinigt. **4** wurde durch Diazotierung des (nicht isolierten) (2-Amino-3-methylphenyl)-*p*-toluolsulfonates und Kupplung mit 2-Methyl-4-(*t*-butyl)-phenol und nachfolgende Verseifung mit NaOH in Methylcollosolve dargestellt. Alle anderen Azofarbstoffe wurden nach den üblichen Methoden hergestellt. Die Azoverbindungen sind in Tabelle 3 durch ihre Smp. (nicht korrigiert) und Analysenresultate sowie in Tabelle 6 durch die Lage der chemischen Verschiebung (¹H-NMR.) der Protonen der sich in *o*-Stellung zur Azogruppe befindenden CH₃-Gruppe charakterisiert.

⁵⁾ Die Werte der 3-CH₃-Protonen an Ring A für **7a** [Δδ (I.-K)] = -48 Hz und **7b** [Δδ (I.-K)] = -51 Hz beweisen die «N_α-Koordination». Für die CH₃-Protonen am Ring B wurden bei **7a** [Δδ (I.-K)] = -33 Hz und bei **7b** -36 Hz gefunden, was ebenfalls die Koordination am «N_β-Stickstoffatom» beweist.

Tabelle 3. Schmelzpunkte und Elementaranalysen der untersuchten Monoazofarbstoffe

Farbstoff	Smp.	Umkryst. aus ^{a)}	Summenformel	Analysenresultate		
3	230°	MCS	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂	Ber. C 69,41 Gef. „ 69,4	H 5,83 „ 5,9	N 11,57% „ 11,6 %
4	133°	A	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₂	Ber. C 72,46 Gef. „ 72,6	H 7,43 „ 7,4	N 9,39% „ 9,5 %
5 = 3a in [1]						
6a	179°	MCS	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	Ber. C 73,37 Gef. „ 73,8	H 5,07 „ 5,2	N 10,06% „ 10,1 %
6b	192°	MCS	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂	Ber. C 73,95 Gef. „ 73,7	H 5,52 „ 5,6	N 9,58% „ 9,7 %
7a	213°	A	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₂	Ber. C 66,22 Gef. „ 66,4	H 5,23 „ 5,3	N 18,17% „ 18,0 %
7b	221°	MCS	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₂	Ber. C 67,07 Gef. „ 67,3	H 5,63 „ 5,6	N 17,38% „ 17,4 %

a) Lösungsmittel: MCS = Äthylenglykol-monomethyläther, A = Äthanol).

Azomethin-Liganden. Die Azomethine wurden nach bekannter Methode durch Kondensation der 2-Hydroxyaldehyde mit den entsprechenden 2-Hydroxyaminen in Äthanol dargestellt.

Tabelle 4. Schmelzpunkte und Elementaranalysen der Azomethine 2a–e

Azomethin	Smp.	Umkryst. aus	Summenformel	Analysenresultate		
2a	250°	A	C ₁₅ H ₁₅ NO ₂	Ber. C 74,67 Gef. „ 74,6	H 6,27 „ 6,4	N 5,81% „ 6,0 %
2b	168°	A	C ₁₉ H ₂₃ NO ₂	Ber. C 76,74 Gef. „ 77,0	H 7,80 „ 7,8	N 4,71% „ 4,6 %
2c	136°	A	C ₁₉ H ₂₃ NO ₂	Ber. C 76,74 Gef. „ 76,9	H 7,80 „ 7,8	N 4,71% „ 4,8 %
2d	> 270°	A	C ₁₈ H ₁₅ NO ₂	Ber. C 77,96 Gef. „ 77,7	H 5,45 „ 5,4	N 5,05% „ 5,1 %
2e	254°	MCS	C ₁₈ H ₁₅ NO ₂	Ber. C 77,96 Gef. „ 78,0	H 5,45 „ 5,4	N 5,05% „ 5,1 %

1:2-Co(III)-Komplexe. Die 1:2-Co(III)-Komplexe wurden nach früher beschriebenen Verfahren (vgl. [1]) dargestellt. Die Rohprodukte wurden durch Säulenchromatographie an Alox (*Brockmann*) mit Äthanol gereinigt und die anionischen Komplexe als Cäsiumsalze isoliert. Die Azokomplexe wurden dünnschichtchromatographisch an Kieselgel 60 (*Merck*, Fertigplatten) mit Essigester als Laufmittel auf Isomere untersucht.

Tabelle 5. Elementaranalysen der 1:2-Co-(III)-Komplexe

Komplex aus	Summenformel	Analyseresultate			
2a	$C_{20}H_{26}CoCsN_2O_4$	Ber. C 53,75	H 3,91	Co 8,79	N 4,18%
		Gef. „ 53,4	„ 4,0	„ 8,4	„ 4,3 %
2b	$C_{28}H_{42}CoCsN_2O_4 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$	Ber. C 56,37	H 5,60	Co 7,28	N 3,46%
		Gef. „ 56,4	„ 5,2	„ 7,09	„ 3,6 %
2c	$C_{28}H_{42}CoCsN_2O_4 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$	Ber. C 56,37	H 5,60	Co 7,28	N 3,46%
		Gef. „ 56,4	„ 5,6	„ 6,99	„ 3,5 %
2d	$C_{26}H_{26}CoCsN_2O_4 \cdot 2 H_2O$	Ber. C 55,54	H 3,88	Co 7,57	N 3,60%
		Gef. „ 55,5	„ 3,7	„ 7,6	„ 3,7 %
2e	$C_{34}H_{26}CoCsN_2O_4$	Ber. C 56,84	H 3,65	Co 8,20	N 3,90%
		Gef. „ 57,2	„ 3,8	„ 7,73	„ 3,9 %
3	$C_{28}H_{24}CoCsN_4O_4$	Ber. C 50,02	H 3,60	Co 8,77	N 8,33%
		Gef. 50,2	4,0	8,58	7,8 %
4	$C_{26}H_{40}CoCsN_4O_4 \cdot 1 H_2O$	Ber. C 53,87	H 5,28	Co 7,34	N 6,98%
		Gef. „ 53,7	„ 5,2	„ 7,15	„ 7,0 %
6a	$C_{34}H_{24}CoCsN_4O_4$	Ber. C 54,86	H 3,25	Co 7,92	N 7,53%
		Gef. „ 54,7	„ 3,7	„ 7,5	„ 7,3 %
6b	$C_{36}H_{28}CoCsN_4O_4 \cdot 1/2 H_2O$	Ber. C 55,33	H 3,74	Co 7,54	N 7,17%
		Gef. „ 55,4	„ 4,0	„ 7,2	„ 7,0 %
7a	$C_{34}H_{28}CoCsN_3O_4 \cdot 1/2 H_2O$	Ber. C 50,20	H 3,59	Co 7,24	N 13,78%
		Gef. „ 50,2	„ 3,9	„ 7,09	„ 13,9 %
7b	$C_{36}H_{32}CoCsN_3O_4 \cdot 1/2 H_2O$	Ber. C 51,38	H 3,95	Co 7,00	N 13,32%
		Gef. „ 51,6	„ 3,9	„ 6,76	„ 13,1 %

Tabelle 6. NMR.-Signale der zur Azo- bzw. Azomethin-Brücke o-ständigen Methylprotonen der Liganden (L) und ihrer 1:2-Co(III)-Komplexe (K). Die Spektren wurden auf einem 100 MHz-Gerät (Varian XL 100) in $(CD_3)_2SO$ mit Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen

Nr.	Signale	(ppm)	Nr.	Signale	(ppm)
2a	L 2,25;	2,36	3	L 2,56	
	K 2,53;	2,86		K 2,68;	2,98
2b	L 2,23		4	L 2,56	
	K 2,80			K 2,70;	2,97
2c	L 2,34		6a	L 2,59	
	K 2,64			K 2,88;	3,20
2d	L 2,32		6b	L 2,56	
	K 2,99			K 2,83;	3,19
2e	L 2,50		7a	CH ₃ an A	L 2,51
	K 2,61				K 2,99
			7b	CH ₃ an B	L 2,23
					K 2,56
				CH ₃ an A	L 2,46
					K 2,97
			CH ₃ an B	L 2,19	
				K 2,55	

Wir danken den Herren *K. Alt*, Drs. *H. Sauter*, *T. Winkler* und *H. Wagner* für die Instrumental- und Elementaranalysen, welche in den physikalischen und mikroanalytischen Laboratorien der *Ciba-Geigy AG* durchgeführt worden sind.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *G. Schetty & F. Steiner*, *Helv.* **57**, 2149 (1974).
 [2] *G. Schetty*, *Helv.* **53**, 1437 (1970).
 [3] *G. Schetty*, *Chimia* **18**, 244 (1964).
 [4] *Houben-Weyl*, *Methoden der organischen Chemie*, Bd. 10/3, 321 (1965), Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

143. Réactivité des silyl- et germylphosphines vis-à-vis de divers composés à insaturation C=N : imines, α -diimines, N-acylimines et céténimines

par **Claude Couret, Françoise Couret, Jacques Satgé et Jean Escudlé**

Laboratoire de chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, Toulouse (France)

(7 III 75)

Summary. Silylphosphines $R_3SiPR'_2$ add on the C=N group of aldimines yielding phosphinylated silylamines of the structure >Si-N-C-P . Hydrolysis of these adducts leads to the corresponding substituted aminomethyl-phosphines.

In the reaction between α -diimines and silylphosphines or silyldiphosphines $R_2Si(PR'_2)_2$ the acyclic 1/1 and 1/2 addition compounds have been characterized. The adduct 1/1 obtained by the action of diethyl-hydrodimethylsilyl-phosphine on di-*tert*-butylimino-ethane undergoes in the presence of *Wilkinson's* catalyst, $(Ph_3P)_3RhCl$, an intramolecular Si-H/C=N cyclisation leading to a phosphinylated siladiazolidine.

Silylphosphines add to N-acylimines in 1,4 position to form phosphinylated siloxyimines. The methanolysis of the latter derivatives is a novel method of preparation of phosphinylated amides.

Silyl- and germylphosphines react on the C=N groupement of cetimines. The hydrolysis of the adducts (N-metallated enamines) leads to C-phosphinylated imines.

INTRODUCTION. – Après l'étude des réactions des germyl- et silylphosphines avec les dérivés carbonylés tels que les aldéhydes et cétones saturés [1], les aldéhydes et cétones α -éthyléniques [2] et les dérivés α -dicarbonylés [3], nous avons étudié la réactivité de ces métalphosphines vis-à-vis de l'insaturation >C=N- des imines, des α -diimines, du système conjugué >C=N-C=O des N-acylimines et du système cumulé >C=C=N- des céténimines.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. – Le groupement «imino» se situe électroniquement entre la double liaison éthylénique et le groupement carbonyle. Nous avons effectivement constaté que sa réactivité était supérieure à celle des alcènes non activés qui ne réagissent pas avec les germyl- et silylphosphines, mais inférieure à celle de la plupart des dérivés carbonylés.

Seules les silylphosphines, beaucoup plus réactives que les germylphosphines, se condensent sur les dérivés à insaturation >C=N- ; cependant, comme les silylphosphines, les germylphosphines s'additionnent facilement aux céténimines dont la grande réactivité vis-à-vis des métal-IV_b-phosphines est à rapprocher de celle des cétènes [4].