

170. Schiff-Basen aus 1,3-Dicarbonylverbindungen und Triaminen und ihre Fe(III)-, Co(III)-, Ni(II)- und Cu(II)-Komplexe

von Jean-Rodolphe Flückiger und Carl Wilhelm Schläpfer

Institut für anorganische und analytische Chemie, Universität Fribourg, CH-1700 Fribourg

(20.IV.78)

Schiff bases of 1,3-dicarbonyl compounds with triamines and their Fe(III), Co(III), Ni(II) and Cu(II) complexes

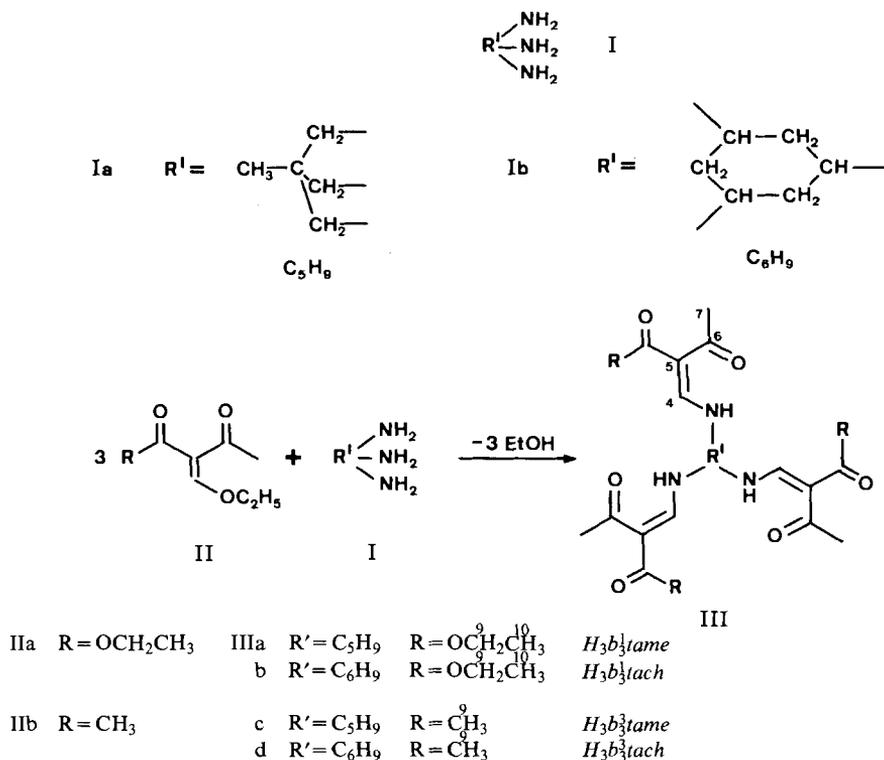
Summary

The preparation of new hexadentate ligands obtained by the reaction of *cis, cis*-1,3,5-triaminocyclohexane (*tach*) or 1,1,1-*tris*(aminomethyl)ethane (*tame*) with an 2-ethoxymethylidene-1,3-dicarbonyl compound as well as their Fe(III), Co(III), Ni(II) and Cu(II) complexes is reported. Fe(III) and Co(III) yield neutral complexes with an octahedral N_3O_3 -coordination sphere, Ni(II) and Cu(II) complexes with a square-planar coordination-sphere. In the later complexes one of the bidentate branches of the ligand is not deprotonated and stays uncoordinated.

Einleitung. - 1,1,1-Tris(aminomethyl)äthan (Ia, *tame*) und *cis, cis*-1,3,5-Triaminocyclohexan (Ib, *tach*) liefern bei der Kondensation mit 2-Pyridinaldehyd [1] oder mit Salicylaldehyd [2] hexadentate Liganden, die mit zwei- und dreiwertigen Übergangsmetallen Chelatkomplexe bilden.

Jäger [3] hat aromatische und aliphatische Diamine mit Äthoxymethyliden-1,3-dicarbonylverbindungen umgesetzt und quadridentate N_2O_2 -Liganden erhalten. Diese bilden mit Ni(II), Cu(II) und Co(II) planare tricyclische Chelatkomplexe, welche sehr ähnliche Eigenschaften wie die *saen*-(*N, N'*-bis(salicylaldehyd)-äthylendiimine)- und *acacen*-(*N, N'*-bis(acetylacetonat)äthylendiimin)-Komplexe [4] zeigen. Diese Methode wurde übernommen, um aus den aliphatischen Triaminen *tach* und *tame* hexadentate N_3O_3 -Liganden herzustellen (*Schema 1*).

Resultate und Diskussion. - *Herstellung der Komplexe.* Die Ni(II)- und Cu(II)-Komplexe werden aus den Metallacetaten und den Liganden erhalten (*Schema 2*). Die Co(III)-Komplexe werden aus Co(II)-acetat und anschliessender Oxydation des Zentralatoms mit Wasserstoffperoxid hergestellt. Die Fe(III)-Komplexe konnten auf diese Weise nicht isoliert werden, da unter den Reaktionsbedingungen Eisenhydroxid ausfällt. Eine Ligandaustauschreaktion am *tris*-Acetylacetonato-Fe(III) in Tetralin führt jedoch zum Ziel. Unter den Reaktionsbedingungen destilliert das Acetylaceton aus dem Gemisch ab, so dass sich das Gleichgewicht der

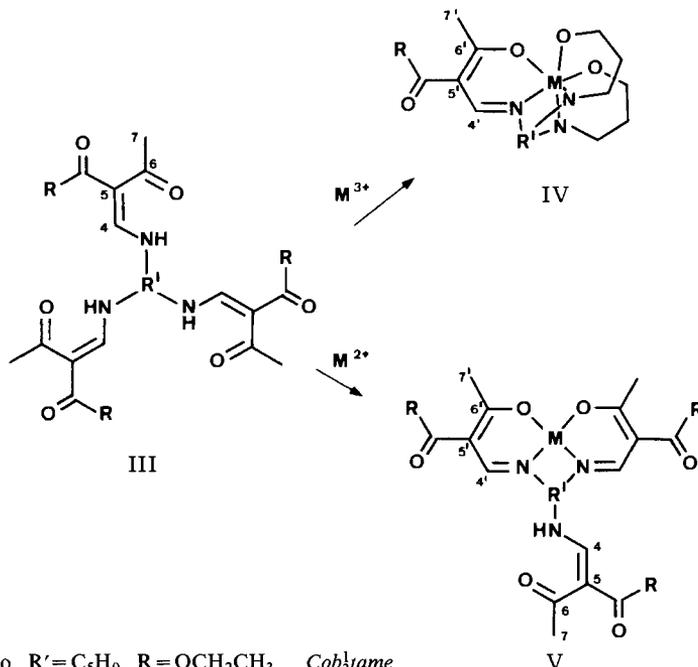
Scheme 1. *Synthese der hexadentaten Liganden*

Ligandaustauschreaktion zugunsten des Komplexes mit dem hexadentaten Liganden verschiebt. Die Komplexe sind relativ beständig gegenüber Basen. Sie werden jedoch schon in schwach sauren Medien zerstört. Jäger [7] und L'Eplattenier [8] haben die gleiche Beobachtung bei analogen quadratisch-planaren Komplexen gemacht.

Co(III) und Fe(III) bilden mit den hexadentaten Liganden ungeladene Komplexe mit einer N₃O₃-Koordinationsphäre. Die gemessene magnetische Suszeptibilität ist für paramagnetische high-spin-Fe(III)-Komplexe charakteristisch [5].

Mit Nickelacetat wurden neutrale, diamagnetische Komplexe isoliert. NMR- und MS. zeigen (*vide infra*), dass es sich um planare Ni(II)-Komplexe mit N₂O₂-Koordinationsphäre handelt, ähnlich wie sie von Jäger [3] für die entsprechenden Schiff-Basen der Diamine beschrieben wurden. Einer der drei 1,3-Aminoketonreste bleibt offensichtlich protoniert und wird nicht koordiniert. Basische Lösungen dieser Nickelkomplexe sind blau und paramagnetisch, was auf Ni(II) in oktaedrischer Umgebung hinweist. Ähnliches Verhalten wurde auch bei planaren Ni(II)-Komplexen beobachtet [3]. Die Titration der Komplexe mit NaOH in Wasser/Alkohol zeigt einen pH-Sprung bei einem Äquivalent Base, welcher der Deprotonierung des freien Arms entsprechen könnte. Es ist jedoch nicht gelungen, aus diesen Lösungen oktaedrische anionische Komplexe zu isolieren.

Schema 2



- | | | |
|-----|---|----------------------------|
| IVa | $\text{M}^{3+} = \text{Co}$, $\text{R}' = \text{C}_5\text{H}_9$, $\text{R} = \text{OCH}_2\text{CH}_3$ | Cob_3tame |
| b | $\text{M}^{3+} = \text{Co}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_9$, $\text{R} = \text{OCH}_2\text{CH}_3$ | Cob_3tach |
| c | $\text{M}^{3+} = \text{Co}$, $\text{R}' = \text{C}_5\text{H}_9$, $\text{R} = \text{CH}_3$ | Cob_3tame |
| d | $\text{M}^{3+} = \text{Co}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_9$, $\text{R} = \text{CH}_3$ | Cob_3tach |
| e | $\text{M}^{3+} = \text{Fe}$, $\text{R}' = \text{C}_5\text{H}_9$, $\text{R} = \text{OCH}_2\text{CH}_3$ | Feb_3tame |
| f | $\text{M}^{3+} = \text{Fe}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_9$, $\text{R} = \text{OCH}_2\text{CH}_3$ | Feb_3tach |
| g | $\text{M}^{3+} = \text{Fe}$, $\text{R}' = \text{C}_5\text{H}_9$, $\text{R} = \text{CH}_3$ | Feb_3tame |
| h | $\text{M}^{3+} = \text{Fe}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_9$, $\text{R} = \text{CH}_3$ | Feb_3tach |
| | | |
| Va | $\text{M}^{2+} = \text{Ni}$, $\text{R}' = \text{C}_5\text{H}_9$, $\text{R} = \text{OCH}_2\text{CH}_3$ | NiHb_3tame |
| b | $\text{M}^{2+} = \text{Ni}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_9$, $\text{R} = \text{OCH}_2\text{CH}_3$ | NiHb_3tach |
| c | $\text{M}^{2+} = \text{Ni}$, $\text{R}' = \text{C}_5\text{H}_9$, $\text{R} = \text{CH}_3$ | NiHb_3tame |
| d | $\text{M}^{2+} = \text{Ni}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_9$, $\text{R} = \text{CH}_3$ | NiHb_3tach |
| e | $\text{M}^{2+} = \text{Cu}$, $\text{R}' = \text{C}_5\text{H}_9$, $\text{R} = \text{OCH}_2\text{CH}_3$ | CuHb_3tame |
| f | $\text{M}^{2+} = \text{Cu}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_9$, $\text{R} = \text{OCH}_2\text{CH}_3$ | CuHb_3tach |
| g | $\text{M}^{2+} = \text{Cu}$, $\text{R}' = \text{C}_5\text{H}_9$, $\text{R} = \text{CH}_3$ | CuHb_3tame |
| h | $\text{M}^{2+} = \text{Cu}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_9$, $\text{R} = \text{CH}_3$ | CuHb_3tach |

Analoge Komplexe wurden mit Cu(II) erhalten. Diese bilden mit entsprechenden Ni(II)-Komplexen Mischkristalle und von magnetisch verdünnten Proben können ESR.-Spektren gemessen werden. *Figur 1* zeigt das ESR.-Spektrum von CuHb_3tach . Die g - und A -Werte sind in *Tabelle 1* zusammengefasst und mit denjenigen planarer Cu^{2+} -Komplexe von analogen tetradentaten Liganden verglichen. Die grosse Ähnlichkeit der Spektren zeigt, dass Cu^{2+} in allen diesen Komplexen, d. h. sowohl in den Komplexen mit den hexadentaten wie auch in denjenigen mit den tetradentaten Liganden dieselbe N_2O_2 -Koordinationsphäre besitzt.

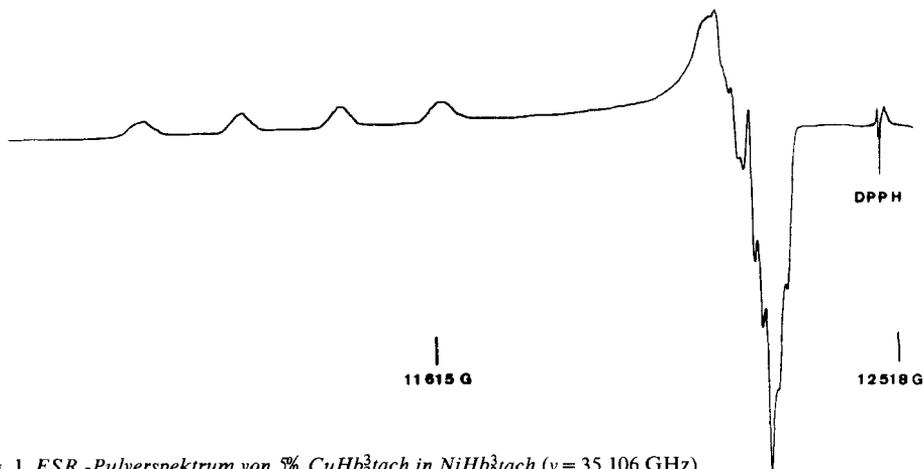


Fig. 1. ESR.-Pulverspektrum von 5% CuHb_3tach in NiHb_3tach ($\nu = 35,106$ GHz)

Tabelle 1. ESR.-Pulverspektren bei Raumtemperatur

Verbindung	Matrix	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A_{\parallel}^a)$	$A_{\perp}^a)$
CuHb_3tach	NiHb_3tach	2,205	2,047	194,8	33,3
CuHb_3tame	NiHb_3tame	2,205	2,044	193,2	34,8
CuHb_3tach	NiHb_3tame	2,206	2,045	198,9	31,9
CuHb_3tame	NiHb_3tame	2,208	2,047	193,6	36,6
Cub_3en [6]	NiB_3en	2,148	2,060	191,9	37,5
Cuacacen [4]	Einkrist.	2,183	2,047	204,8	29,3
Cufacacen [4]	Einkrist.	2,192	2,047	200,8	31,1

^{a)} $\times 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR.-Spektren. Die ¹H-NMR.-Spektren der freien Liganden und der diamagnetischen Ni(II)- und Co(III)-Komplexe bestätigen die vorgeschlagene Struktur der Komplexe. Figur 2 zeigt als charakteristische Beispiele die ¹H-NMR.-Spektren von $\text{H}_3\text{b}_3\text{tame}$ (IIIa), NiHb_3tame (Va) und Cob_3tame (IVa).

Das Spektrum des freien Liganden zeigt, dass dieser in der Aminoketonform vorliegt. Die Resonanz des Aminprotons tritt bei 11,36 ppm als Multipllett auf. Die Aufspaltung wird durch Kopplung mit dem Proton des α -C-Atoms (4) des Ketoesters ($J = 13$ Hz, charakteristisch für eine *trans*-vicinale Kopplung [9]) und mit den Methylenprotonen von *tame* ($J = 7$ Hz). Durch ¹⁴N-Quadrupolwechselwirkung werden die Linien verbreitert, so dass nur fünf der sechs Linien beobachtet werden. In den von *tach* abgeleiteten Liganden wird dieses Signal durch Kopplung mit dem *trans*-vicinalen Proton und dem Methinproton von *tach* in ein Quartett aufgespalten.

Die ¹H-NMR.-Spektren der diamagnetischen Co(III)-Komplexe bestätigen die hexadentate Koordination der Liganden. Die Protonen der Ketiminchelatringe (C(4')) geben Anlass zu einem Singulett bei 7,43 ppm. Das Signal dieser Protonen

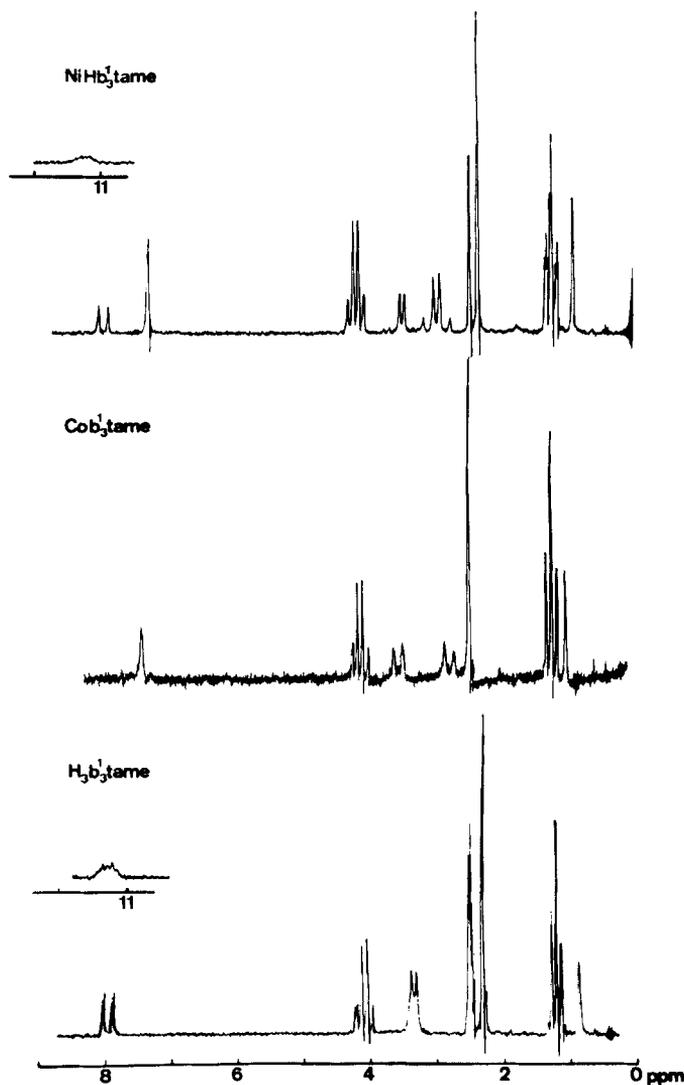


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: a) $\text{H}_3\text{b}_3\text{tame}$, b) Cob_3tame , c) NiHb_3tame .

wird durch Koordination zu etwas höherem Feld verschoben. Die Methylenprotonen von *tame* erscheinen als *AB*-Multipllett, was zeigt, dass diese Protonen sich in diastereotoper Umgebung befinden. Eine trigonal-prismatische Struktur der Komplexe kann daher ausgeschlossen werden [1].

Die Spektren der diamagnetischen Ni(II)-Komplexe lassen eine protonierte und zwei äquivalente deprotonierte Aminoketon-Gruppen erkennen. Die Signale der protonierten Gruppe entsprechen denjenigen der freien Liganden. Auch in den quadratisch-planaren Komplexen sind die Methylenprotonen von *tame* in diastereo-

topter Umgebung und ergeben ein *AB*-Spektrum. Die Spektren der übrigen diamagnetischen Komplexe können analog interpretiert werden.

Elektronenspektren. Die braungrünen bis schwarzroten Ni(II)-Komplexe weisen im langwelligen Teil ihrer Spektren eine Schulter bei 17,5 kK und eine Bande um 20 kK auf. Die grünen Cu(II)-Chelate haben eine Bande bei 17,2 kK. Ähnliche Spektren wurden bei planaren Komplexen mit tetradentaten Liganden beobachtet [3] [7].

Die roten Co(III)-Komplexe zeigen zwei Absorptionsbanden im Sichtbaren, eine um 19 kK, die andere um 25 kK auf dem langwelligen Ast einer intensiven Absorption im Ultraviolett. Aufgrund der Lage und der Intensitäten wurden diese Banden den d-d-Übergängen ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ und ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ von Co^{3+} zugeordnet. Urbach [1] hat beim $Co(py)_3tame^{3+}$ eine analoge Zuordnung vorgeschlagen. Die spektroskopischen Parameter, die unter der Annahme $C = 8B$ [10] aus den Spektren berechnet werden, sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Es zeigt sich, dass die untersuchten Liganden einen kleineren Ligandfeldparameter besitzen als $(py)_3tame$.

Tabelle 2. Elektronenspektren der Co-Komplexe in Äthanol ($\bar{\nu}_{max}$ [kK] ($\log \epsilon$))

	$Co((px)_3tame)_3^b$	Cob_3tach	Cob_3tame	Cob_3tach	Cob_3tame
${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$	22,9 (2,41)	18,4 (2,74)	19,3 (2,66)	18,6 (2,74)	19,5 (2,65)
${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$	-	24,5 (2,94)	25,5 (2,98)	24,8 (3,00)	25,5 (3,06)
CT	32,8 (4,15) 35,2 (4,15)	30,7 (3,88) 37,7 (4,83)	31,7 (4,00) 33,5 (sh) 38,4 (4,99)	29,0 (sh) 34,7 (4,77)	29,0 (sh) 35,6 (4,74)
10 Dq [kK]	25,87	21,44	22,40	21,70	22,50
B [kK]	0,375 ^a	0,381	0,387	0,387	0,375
C [kK]	3,000 ^a	3,048	3,100	3,100	3,000

^a) B- und C-Werte sind von Cob_3tame übernommen: $C = 8B$ [10]. ^b) S. [1].

Die Spektren der schwarzroten Fe(III)-Komplexe ähneln denjenigen von $Fe((sal)_3tach)$ (*sal*=salicylaldehyd) [2], was auf die gleiche Koordinationssphäre hinweist.

Massenspektren. Die Massenspektren der Liganden konnten nicht aufgenommen werden, da die Substanzen zu wenig flüchtig sind. Dagegen zeigen die Komplexe Spektren mit den erwarteten Molekelspitzen. Wegen der Vielzahl der natürlich vorkommenden Isotopen von Ni(5), Fe(4) und Cu(2) sind die entsprechenden Spektren besonders linienreich. Zur eindeutigen Charakterisierung der Molekularionen wurde deren Isotopenverteilung berechnet [11] und mit der beobachteten Intensitätsverteilung verglichen. Die gute Übereinstimmung der Muster bestätigt die Zusammensetzung der Komplexe.

Wir danken der mikroanalytischen Abteilung (*F. Nydegger*) des organisch-chemischen Institutes der Universität Freiburg (CH) für die C-, H-, N-Analysen und den Herren Dr. *U. Baumann* und *U. Richli* desselben Institutes für die Massenspektren.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Die Schmelzpunkte wurden mit einem *Tottoli*-Gerät gemessen und sind nicht korrigiert. - Die *Magnetischen Suszeptibilitäten* wurden auf einer *Sartorius*-Magnetwaage mit einem *Bruker*-Forschungsmagnet B-E 10 nach der *Faraday*-Methode gemessen. μ_{eff} wurde nach der Formel $\mu_{\text{eff}} = 2,84 (\chi_M \cdot T)^{1/2}$ berechnet; χ_M wurde mit den *Pascal*-Konstanten [17] korrigiert. - Die *Elektronenspektren* wurden mit einem *Zeiss*-Spektrometer DMR 21 wellenzahllinear registriert (Max. in kK ($\log \epsilon$) angegeben). - Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden auf *Varian*-T-60- und EM-390-Geräten aufgenommen, chemische Verschiebungen in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan (= 0 ppm), Kopplungskonstanten (J) in Hz. - Die *Massenspektren* wurden mit einem *Du-Pont*-21-491-Gerät bei 70 eV erhalten. - Die *ESR*-Spektren wurden mit einem *Varian*-E-9-Gerät im X- und im Q-Band bei Raumtemperatur aufgenommen. Die X-Band-Frequenzen wurden mit einem *Systron*-Donner-Frequenzzähler direkt gemessen. Die Q-Band-Frequenzen wurden indirekt mit der Eichsubstanz DPPH bestimmt. Die Resonanzfelder wurden mit einer *AEK*-Kernresonanz-Magnetfeld-Messeinrichtung ermittelt. Die Cu-Komplexe wurden zur Aufnahme in die Ni-Komplexe eingebaut (1% Cu) und als Pulver in evakuierten Quarzröhrchen gemessen. - Die Co- [13] und Ni-Bestimmungen [14] wurden spektrophotometrisch ausgeführt. Zur Fe- und Cu-Bestimmung wurden die Komplexe mit Königswasser aufgeschlossen und komplexometrisch titriert.

$\text{H}_3\text{b}_3^1\text{tame}$ (IIIa). Zu einer Suspension von 3,39 g (0,015 mol) *tame* · 3 HCl (Ia) [15] in 75 ml Benzol werden 4,55 g (0,015 mol) Triäthylamin getropft. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt und unter N_2 mit einer Lösung von 8,93 g (0,016 mol) Äthoxymethyliden-acetessigsäureäthylester (IIa) [16] in 50 ml Benzol tropfenweise versetzt. Nach 2 Std. Kochen unter Rückfluss wird abgekühlt, das Triäthylaminhydrochlorid abfiltriert und die Lösung auf 10 ml eingengt. Nun wird in der Siedehitze bis zur bleibenden Trübung mit Äther versetzt und zur Kristallisierung in den Kühlschrank gestellt. Der weisse, kristalline Niederschlag wird abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und i.V. getrocknet. Ausbeute 6,45 g (80%), Smp.: 116°. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, DMSO- d_6): 11,36 ($d \times t$, $J = 7$ bzw. 13, 3 H, H-N); 7,96 (d , $J = 13$, 3 H, 3 H-C(4)); 4,21 (qa , $J = 7$, 6 H, 6 H-C(9)); 3,33 (d , $J = 7$, 6 H, 6 H-C(2)); 2,49 (s , 9 H, 9 H-C(7)); 1,29 (t , $J = 7$, 9 H, 9 H-C(10)); 1,13 (s , 3 H, 3 H-C(1)).

$\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_9$ (537,68) Ber. C 58,08 H 7,31 N 7,81% Gef. C 57,95 H 7,53 N 7,61%

$\text{H}_3\text{b}_3^1\text{tach}$ (IIIb) wird wie $\text{H}_3\text{b}_3^1\text{tame}$ hergestellt: Ausbeute 75%, Smp.: 154°. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, DMSO- d_6): 11,11 ($d \times d$, $J = 7$ bzw. 13, 3 H, 3 H-N); 7,98 (d , $J = 13$, 3 H, 3 H-C(4)); 4,21 (qa , $J = 7$, 6 H, 6 H-C(9)); 3,40 ($br. m$, 3 H, 3 H-C(2)); 2,45 (s , 9 H, 9 H-C(7)); 2,33 ($br. m$, 6 H, 6 H-C(1)); 1,30 (t , $J = 7$, 9 H, 9 H-C(10)).

$\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_9$ (549,63) Ber. C 59,00 H 7,15 N 7,64% Gef. C 58,80 H 7,15 N 7,53%

$\text{H}_3\text{b}_3^1\text{tame}$ (IIIc). Zu einer Suspension von 3,39 g (0,015 mol) *tame* · 3 HCl (Ia) [15] in 100 ml Methanol werden 4,55 g (0,015 mol) Triäthylamin getropft. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt und unter N_2 mit einer Lösung von 7,49 g (0,016 mol) Äthoxymethylidenacetylaceton (IIb) [16] in 50 ml Methanol tropfenweise versetzt. Nach 2 Std. Kochen unter Rückfluss wird abgekühlt, das Triäthylaminhydrochlorid abfiltriert, die Lösung auf 10 ml eingengt, mit 3 ml Wasser versetzt und zur Kristallisierung in den Kühlschrank gestellt. Der weisse, kristalline Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig Methanol/Wasser gewaschen und i.V. getrocknet. Ausbeute 86%, Smp.: 152°. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, DMSO- d_6): 10,82 ($d \times t$, $J = 7$ bzw. 13, 3 H, 3 H-N); 8,04 (d , $J = 13$, 3 H, 3 H-C(4)); 3,56 ($br. m$, 3 H, 3 H-C(1)); 2,31 (s , 9 H, 9 H-C(7)); 2,24 (s , 9 H, 9 H-C(9)); 2,00 ($br. m$, 6 H, 6 H-C(2)).

$\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_6$ (447,53) Ber. C 61,72 H 7,43 N 9,38% Gef. C 61,40 H 7,56 N 9,36%

$\text{H}_3\text{b}_3^1\text{tach}$ (III d) wird wie $\text{H}_3\text{b}_3^1\text{tame}$ hergestellt: Ausbeute 6,31 g (94%), Smp.: 170°. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, DMSO- d_6): 10,89 ($d \times d$, $J = 7$ bzw. 13, 3 H, 3 H-N); 7,96 (d , $J = 13$, 3 H, 3 H-C(4)); 3,40 (d , $J = 7$, 6 H, 6 H-C(1)); 2,30 (s , 9 H, 9 H-C(7)); 2,20 (s , 9 H, 9 H-C(9)); 0,96 (s , 3 H, 3 H-C(2)).

$\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_6$ (459,54) Ber. C 62,72 H 7,23 N 9,14% Gef. C 62,76 H 7,14 N 9,19%

$\text{Cob}_3^1\text{tame}$ (IVa). Zu einer Suspension von 1,24 g (0,05 mol) Kobaltacetat und 0,68 g (0,05 mol) Natriumacetat in 50 ml Äthanol wird in der Siedehitze unter N_2 eine Lösung von 2,69 g (0,05 mol) $\text{H}_3\text{b}_3^1\text{tame}$ getropft. Nach 12 Std. Kochen unter Rückfluss und nach dem Abkühlen wird mit wenig 3proz. Wasserstoffperoxid-Lösung oxydiert. Die filtrierte Lösung wird bis zur beginnenden Kristalli-

sierung eingengt und in den Kühlschrank gestellt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser und wenig Äthanol gewaschen. Das Umkristallisieren aus Äthanol liefert nach dem Trocknen i.V. dunkelrote Kristalle. Ausbeute 2,25 g (75%), Smp.: 235°. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 7,43 (s, 3 H, 3 H-C(4')); 4,16 (qa, $J=7$, 6 H, 6 H-C(9')); 3,52 und 2,82 (AB-System, $J=12$, 6 H, 6 H-C(2) koordin.); 2,53 (s, 9 H, 9 H-C(7')); 1,28 (t, $J=7$, 9 H, 9 H-C(10')); 1,06 (s, 3 H, 3 H-C(1)). - MS.: 593 (M^+).

$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{CoN}_3\text{O}_9$	Ber. C 52,61	H 6,11	Co 9,92	N 7,07%
(539,59)	Gef. ,, 52,51	,, 6,08	,, 9,97	,, 7,07%

Cob3tach (IVb) wird wie *Cob3tame* hergestellt: weinrote Kristalle, Ausbeute 75%, Smp.: 267°. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 7,41 (s, 3 H, 3 H-C(4')); 4,20 (qa, $J=7$, 6 H, 6 H-C(9')); 3,70 (br. m, 3 H, 3 H-C(2)); 2,46 (s, 9 H, 9 H-C(7')); 2,16 (br. m, 6 H, 6 H-C(2)); 1,29 (t, 9 H, 9 H-C(10')). - MS.: 605 (M^+).

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{CoN}_3\text{O}_9$	Ber. C 53,55	H 5,99	Co 9,73	N 6,90%
(605,54)	Gef. ,, 53,42	,, 5,90	,, 9,69	,, 6,96%

Cob3tame (IVc) wird wie *Cob3tach* hergestellt, mit Methanol als Lösungsmittel: hellrote Kristalle, Ausbeute 95%, Smp.: 291°. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 7,41 (s, 3 H, 3 H-C(4')); 3,58 und 2,88 (AB-System, $J=12$, 6 H, 6 H-C(2) koordin.); 2,51 (s, 9 H, 9 H-C(7')); 2,26 (s, 9 H, 9 H-C(5)); 1,11 (s, 3 H, 3 H-C(1)). - MS.: 503 (M^+).

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{CoN}_3\text{O}_6$	Ber. C 54,87	H 6,00	Co 9,92	N 8,34%
(503,44)	Gef. ,, 54,77	,, 6,10	,, 9,97	,, 8,26%

Cob3tach (IVd) wird wie *Cob3tame* hergestellt: dunkelrote Kristalle, Ausbeute 93%, Smp.: 301°. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 7,28 (s, 3 H, 3 H-C(4')); 3,70 (br. m, 3 H, 3 H-C(2)); 2,44 (s, 9 H, 9 H-C(7')); 2,26 (s, 9 H, 9 H-C(9)); 2,16 (br. m, 6 H, 6 H-C(1)). - MS.: 515 (M^+).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{CoN}_3\text{O}_6$	Ber. C 55,92	H 5,86	Co 11,43	N 8,15%
(515,45)	Gef. ,, 55,87	,, 5,78	,, 11,45	,, 8,21%

Feb3tame (IVe). Die Lösung von 2,69 g (0,05 mol) *H3b3tame* und 1,76 g (0,05 mol) Eisen(III)-acetylacetonat in 100 ml Tetralin wird auf 180° erhitzt, das entstehende Acetylaceton laufend abdestilliert, und schliesslich das Tetralin i.V. abdestilliert. Der Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert: nach dem Trocknen i.V. schwarzrote Kristalle, Ausbeute 1,91 g (65%), Smp.: 186°, $\mu_{\text{eff}}=5,46\pm 0,05$ [B.M.]. - UV./VIS. (Äthanol): 20,8 (3,76); 36,7 (4,36); 41,3 (4,65). - MS.: 590 (M^+ , ^{56}Fe).

$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{FeN}_3\text{O}_9$	Ber. C 52,89	H 6,14	Fe 9,45	N 7,11%
(590,43)	Gef. ,, 52,97	,, 6,10	,, 9,35	,, 7,23%

Feb3tach (IVf) wird wie *Feb3tame* hergestellt: schwarzrote Kristalle, Ausbeute 65%, Smp.: 208°, $\mu_{\text{eff}}=5,46\pm 0,05$ [B.M.]. - UV./VIS. (Äthanol): 20,4 (3,70); 30,0 (sh); 37,0 (4,37); 41,0 (4,61). - MS.: 602 (M^+ , ^{56}Fe).

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{FeN}_3\text{O}_9$	Ber. C 53,83	H 6,03	Fe 9,27	N 6,97%
(602,44)	Gef. ,, 53,56	,, 6,11	,, 9,21	,, 7,08%

Feb3tame (IVg) wird wie *Feb3tame* hergestellt: schwarzrote Kristalle, Ausbeute 70%, Smp.: 285°, $\mu_{\text{eff}}=5,73\pm 0,06$ [B.M.]. - UV./VIS. (Äthanol): 20,4 (3,81); 29,5 (sh); 37,9 (4,71). - MS.: 500 (M^+ , ^{56}Fe).

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{FeN}_3\text{O}_6$	Ber. C 55,21	H 6,04	Fe 11,16	N 8,39%
(500,35)	Gef. ,, 55,03	,, 6,20	,, 11,32	,, 8,24%

Feb3tach (IVh) wird wie *Feb3tame* hergestellt: weinrote Kristalle, Ausbeute 65%, Smp.: 274°, $\mu_{\text{eff}}=5,33\pm 0,05$ [B.M.]. - UV./VIS. (Äthanol): 20,2 (4,78); 29,5 (sh); 38,0 (4,65). - MS.: 512 (M^+ , ^{56}Fe).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{FeN}_3\text{O}_6$	Ber. C 56,26	H 5,90	Fe 10,89	N 8,20%
(512,36)	Gef. ,, 56,31	,, 5,82	,, 10,79	,, 8,35%

NiHb₃tame (Va). Die Suspension von 1,24 g (0,005 mol) Nickelacetat in 200 ml Äthanol wird in der Siedehitze unter N₂ tropfenweise mit einer Lösung von 2,69 g (0,005 mol) *H₃b₃tame* in 100 ml Äthanol versetzt und 12 Std. unter Rückfluss gekocht. Die filtrierte Lösung wird dann auf 15 ml eingengt und zur Kristallisierung in den Kühlschrank gestellt. Das Umkristallisieren aus Äthanol liefert nach dem Trocknen i.V. weinrote Kristalle, Ausbeute 2,52 g (85%), Smp.: 155°. - UV./VIS. (Äthanol): 17,5 (sh); 21,2 (2,24); 29,0 (sh); 33,8 (sh); 36,8 (5,00); 40,8 (4,95). - ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃): 11,14 (br. m, 1 H, 1 H-N); 7,91 (d, J=13, 1 H, 1 H-C(4)); 7,26 (s, 2 H, 2 H-C(4')); 4,16 (qa, J=7, 6 H, 6 H-C(9')); 3,46 (d, J=7, 2 H, 2 H-C(2) frei); 3,04 und 2,84 (AB-System, J=13, 4 H, 4 H-C(2) koord.); 2,46 (s, 3 H, 3 H-C(7)); 2,33 (s, 6 H, 6 H-C(7')); 1,25 (t, J=7, 9 H, 9 H-C(10')); 0,93 (s, 3 H-C(1)). - MS.: 593 (M⁺, ⁵⁸Ni).

C ₂₆ H ₃₇ N ₃ NiO ₉	Ber. C 52,54	H 6,27	N 7,07	Ni 9,87%
(594,30)	Gef. „ 52,62	„ 6,49	„ 6,93	„ 9,81%

NiHb₃tach (Vb) wird wie *NiHb₃tame* hergestellt: braungrüne Kristalle, Ausbeute 30%, Smp.: 130°. - UV./VIS. (Äthanol): 17,5 (sh); 20,5 (2,02); 29,0 (sh); 32,6 (sh); 36,7 (4,62); 41,5 (4,60). - ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃): 12,73 (br. m, 1 H, 1 H-N); 8,10 (d, J=13, 1 H, 1 H-C(4)); 7,46 (s, 2 H, 2 H-C(4')); 4,16 (qa, J=7, 6 H, 6 H-C(9)); 3,43 (br. m, 3 H, 3 H-C(2)); 2,46 (s, 3 H, 3 H-C(7)); 2,30 (s, 6 H, 6 H-C(7')); 2,00 (br. m, 6 H, 6 H-C(1)); 1,25 (t, J=7, 9 H, 9 H-C(10')). - MS.: 605 (M⁺, ⁵⁸Ni).

C ₂₇ H ₃₇ N ₃ NiO ₉	Ber. C 53,48	H 6,15	N 6,93	Ni 9,68%
(606,31)	Gef. „ 53,44	„ 6,24	„ 7,05	„ 9,73%

NiHb₃tame (Vc) wird wie *NiHb₃tame* hergestellt: weinrote Kristalle, Ausbeute: 70%, Smp.: 207°. - UV./VIS. (Äthanol): 17,2 (sh); 21,2 (2,08); 34,2 (4,71); 39,5 (4,68); 44,0 (4,38). - ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃): 11,23 (br. m, 1 H, 1 H-N); 7,75 (d, J=13, 1 H, 1 H-C(4)); 7,25 (s, 2 H, 2 H-C(4')); 3,60 (d, J=7, 2 H, 2 H-C(2) frei); 3,18 und 2,90 (AB-System, J=13, 4 H, 4 H-C(2) koord.); 2,46 (s, 3 H, 3 H-C(7)); 2,35 (s, 6 H, 6 H-C(7)); 2,23 (s, 9 H, 9 H-C(9)); 0,95 (s, 3 H, 3 H-C(1)). - MS.: 503 (M⁺, ⁵⁸Ni).

C ₂₃ H ₃₁ N ₃ NiO ₆	Ber. C 54,78	H 6,19	N 8,33	Ni 11,64%
(504,22)	Gef. „ 54,73	„ 6,24	„ 8,28	„ 11,63%

Nib₃tach (Vd) wird wie *Nib₃tame* hergestellt: schwarzrote Kristalle, Ausbeute 70%, Smp.: 260°. - UV./VIS. (Äthanol): 17,0 (sh); 20,2 (2,10); 33,8 (4,58); 38,9 (4,66). - ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃): 12,66 (br. m, 1 H, 1 H-N); 7,83 (d, J=13, 1 H, 1 H-C(4)); 7,36 (s, 2 H, 2 H-C(4')); 3,50 (br. m, 3 H, 3 H-C(2)); 2,46 (s, 3 H, 3 H-C(7)); 2,30 (s, 6 H, 6 H-C(7)); 2,23 (s, 9 H, 9 H-C(9)); 2,00 (br. m, 6 H, 6 H-C(1)). - MS.: 515 (M⁺, ⁵⁸Ni).

C ₂₄ H ₃₁ N ₃ NiO ₆	Ber. C 55,83	H 6,05	N 8,13	Ni 11,37%
(516,23)	Gef. „ 55,99	„ 6,11	„ 8,24	„ 11,42%

CuHb₃tame (Ve). 2,69 g (0,005 mol) *H₃b₃tame* und 0,99 g (0,005 mol) Kupferacetat werden in 25 ml Äthanol unter N₂ 10 Std. unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt kristallisiert während der Reaktion aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird in den Kühlschrank gestellt. Nach dem Trocknen i.V. wurden ohne weitere Reinigung analysenreine dunkelgrüne Kristalle erhalten: Ausbeute 2,70 g (90%), Smp.: 162°, μ_{eff}=1,79±0,03 [B.M.]. - UV./VIS. (Äthanol): 17,2 (2,05); 33,5 (4,52); 40,2 (4,62). - MS.: 598 (M⁺, ⁶³Cu).

C ₂₆ H ₃₇ CuN ₃ O ₉	Ber. C 52,12	H 6,22	Cu 10,60	N 7,01%
(599,13)	Gef. „ 51,98	„ 6,55	„ 10,53	„ 7,12%

CuHb₃tach (Vf) wird wie *CuHb₃tame* hergestellt: dunkelgrüne Kristalle, Ausbeute 75%, Smp.: 168°, μ_{eff}=1,84±0,03 [B.M.]. - UV./VIS. (Äthanol): 17,2 (1,99); 34,3 (4,52); 40,2 (4,66). - MS.: 610 (M⁺, ⁶³Cu).

C ₂₇ H ₃₇ CuN ₃ O ₉	Ber. C 53,06	H 6,10	Cu 10,39	N 6,87%
(611,14)	Gef. „ 53,31	„ 6,20	„ 10,51	„ 6,47%

CuHb₃tame (Vg) wird wie *CuHb₃tame* hergestellt: dunkelgrüne Kristalle, Ausbeute 90%, Smp.: 232°, $\mu_{\text{eff}} = 1,82 \pm 0,03$ [B.M.]. - UV./VIS. (Äthanol): 17,2 (2,09); 35,3 (4,69); 38,0 (sh). - MS.: 508 (M^+ , ^{63}Cu).

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{CuN}_3\text{O}_6$ (509,05)	Ber. C 54,26 Gef. „ 54,24	H 6,13 „ 6,40	Cu 12,48 „ 12,37	N 8,25% „ 8,02%
--	------------------------------	------------------	---------------------	--------------------

CuHb₃tach (Vh) wird wie *CuHb₃tame* hergestellt: grünbläuliche Kristalle, Ausbeute 85%, Smp.: 250°, $\mu_{\text{eff}} = 1,81 \pm 0,03$ [B.M.]. - UV./VIS. (Äthanol): 17,2 (1,99); 34,7 (4,68); 37,2 (sh). - MS.: 520 (M^+ , ^{63}Cu).

$\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{CuN}_3\text{O}_6$ (521,06)	Ber. C 55,32 Gef. „ 55,34	H 5,99 „ 6,30	Cu 12,19 „ 12,29	N 8,06% „ 7,84%
--	------------------------------	------------------	---------------------	--------------------

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. O. Wandiga, J. E. Sarneski & F. L. Urbach, *Inorg. Chemistry* 11, 1349 (1972).
- [2] D. A. Rudmann, J. C. Huffman, R. F. Childers, W. E. Streib & R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chemistry* 14, 747 (1975).
- [3] E. G. Jäger, *Z. anorg. allg. Chem.* 359, 147 (1968).
- [4] R. L. Lancione, H. C. Allen & D. R. Sydor, *J. Coord. Chemistry* 4, 153 (1975).
- [5] F. A. Cotton & G. Wilkinson, 'Advanced Inorganic Chemistry', John Wiley, New York, 3rd ed. 1972, p. 867.
- [6] E. F. Hasty, T. J. Colburn & D. N. Hendrickson, *Inorg. Chemistry* 12, 2414 (1973).
- [7] E. G. Jäger, *Z. anorg. allg. Chem.* 346, 76 (1966).
- [8] F. A. L'Eplattenier & A. Pugin, *Helv.* 58, 917 (1975).
- [9] G. O. Dudeck & G. P. Volpp, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2697 (1963).
- [10] R. A. D. Wentworth & J. J. Felten, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 621 (1968).
- [11] J. Löliger, Programm Mass, Diss. Nr. 674, Universität Fribourg 1971.
- [12] J. H. Beyon, 'Mass-Spectrometry', Elsevier, Amsterdam 1960.
- [13] P. Geisser, Diss. Nr. 703, Universität Fribourg 1972.
- [14] M. W. Scoggins, *Analyt. Chemistry* 42, 301 (1970).
- [15] E. B. Fleisher, A. E. Gebala, A. Levey & P. A. Tasker, *J. org. Chemistry* 36, 3042 (1971).
- [16] L. Claisen, *Liebigs Ann. Chem.* 297, 1 (1897).
- [17] B. N. Figgis & J. Lewis, 'Modern Coordination Chemistry', Interscience Publisher, Inc. N.Y. 1960.