

OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

XXV*. SUBSTITUENTENEINFLÜSSE AUF DIE INTRAMOLEKULARE EPIMERISIERUNG VON TETRAGONAL-PYRAMIDALEN MOLYBDÄN- UND WOLFRAM-KOMPLEXEN

HENRI BRUNNER und WOLFGANG ANTON HERRMANN

Fachbereich Chemie der Universität Regensburg, D 8400 Regensburg, Universitätsstrasse 31 (Germany)

(Eingegangen den 13. Februar 1974)

Summary

The synthesis, IR, ^1H NMR and UV spectra of optically active square pyramidal cyclopentadienyldicarbonyl-molybdenum and -tungsten complexes with Schiff bases, derived from methyl-substituted pyridine carbaldehyde(2) and *S*-(—)- α -methylbenzylamine, are described. The epimerisation of these complexes, measured polarimetrically at 75—97°C in DMF, follows a 1st order rate law and represents a regular pentatopal skeletal rearrangement. The inductive effect of a methyl group in the *para* position of a pyridine ring leads to a retardation of the epimerisation compared to unsubstituted complexes. The rate constants decrease even more if an *ortho* methyl group is introduced into the pyridine system, since additional steric effects are introduced. If the metal complex contains a 4,6-dimethyl-substituted Schiff base as a chelating ligand, the contributions of a 4- and a 6-methyl group are additive. A benzene ring fused to the 5,6-positions of the pyridine system also leads to stabilisation of the configuration.

Zusammenfassung

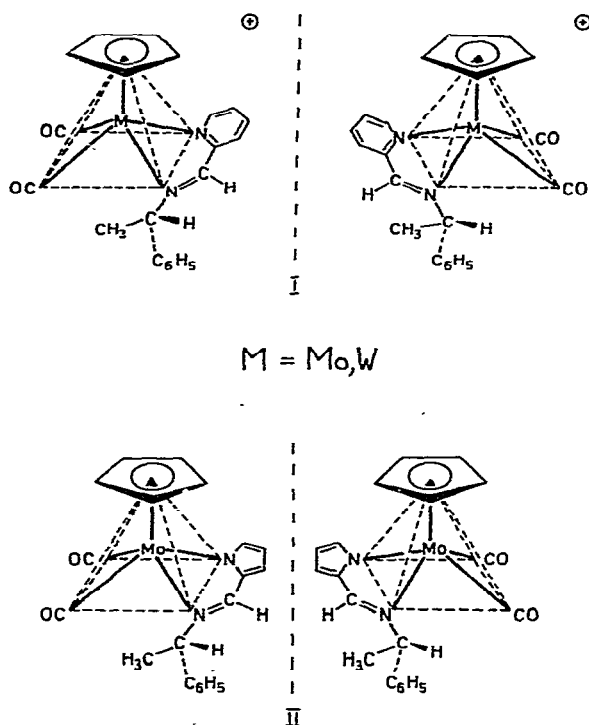
Darstellung, IR-, ^1H -NMR- und UV-Spektren optisch aktiver quadratisch-pyramidaler Cyclopentadienyl-dicarbonyl-molybdän- und -wolfram-Komplexe mit Schiff-Basen, die sich von methyl-substituiertem Pyridin-carbaldehyd(2) und *S*-(—)- α -Methylbenzylamin ableiten, werden beschrieben. Die polarimetrisch verfolgte Epimerisierung dieser Verbindungen bei 75—97°C in DMF verläuft nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung und stellt eine reguläre pentatopale

* XXIV. Mittel. siehe Ref. 1.

Gerüstumlagerung dar. Der induktive Effekt einer Methylgruppe in *para*-Stellung des Pyridinringes führt zu einer Verlangsamung der Epimerisierung gegenüber den unsubstituierten Komplexen. Wesentlich stärker nehmen die Geschwindigkeitskonstanten ab, wenn eine *ortho*-Methylgruppe in das Pyridin-system eingeführt wird, wofür zusätzlich sterische Effekte verantwortlich gemacht werden. Enthält der Metallkomplex eine 4,6-dimethyl-substituierte Schiff'sche Base als Chelatligand, so addieren sich die Beiträge einer 4- und einer 6-Methylgruppe. Auch ein in 5,6-Stellung des Pyridin-systems ankondensierter Benzolring führt zu einer Stabilisierung der Konfiguration.

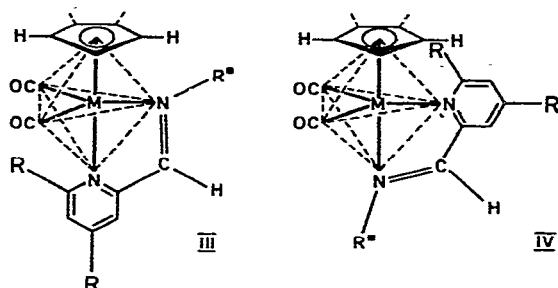
Einleitung

Die diastereomeren tetragonal-pyramidalen Molybdän- und Wolfram-Komplexe I und II epimerisieren in Lösung bei höheren Temperaturen. Als Mechanismus für die Konfigurationsänderung am Zentralatom wurde aufgrund kinetischer Untersuchungen ein intramolekularer Mechanismus ohne Spaltung von Bindungen vorgeschlagen [2, 3].



Als mögliche Übergangszustände für die Umwandlung der beiden Diastereomeren ineinander wurden trigonale Bipyramiden, wie in III bzw. IV dargestellt, diskutiert.

Es erhob sich nun die Frage nach dem Einfluss, den Substituenten im Pyridin-ring der komplexgebundenen Schiff'schen Base auf die Konfigurationsstabilität

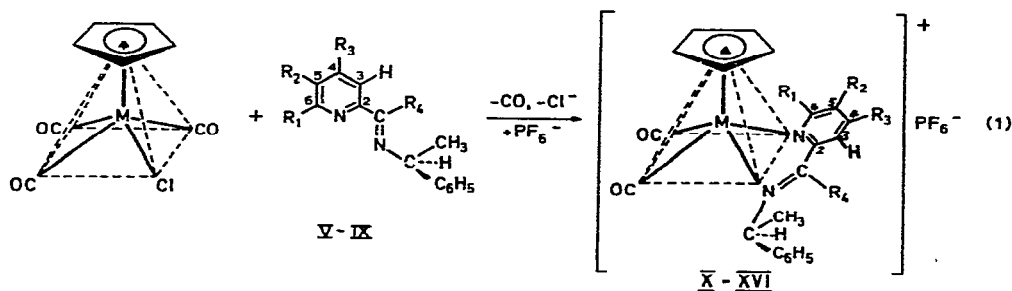


der tetragonalen Pyramide ausüben. Dabei sollte bei Vergrößerung der Substituenten in der *ortho*-Position des Pyridinrings die sterische Hinderung zunehmen, da es zu einer stärkeren Wechselwirkung zwischen den *ortho*-Substituenten und den Carbonyl-Gruppen bzw. dem Cyclopentadienyling kommt. In diesen Fällen ist eine Verlangsamung der Epimerisierung zu erwarten. Dagegen sollte bei Vergrößerung der *para*-Substituenten eine sterische Beeinflussung der Epimerisierung ausgeschlossen sein. Ähnliche Überlegungen gelten, wenn man für die intramolekulare Epimerisierung von Verbindungen des Typs I und II andere Übergangszustände annimmt [4, 5].

Auch bei Phosphor(V)-, Arsen(V)- und Antimon(V)-Verbindungen wird die Pseudorotation durch den Einbau von *ortho*-Substituenten in Phenylreste behindert, die an das Zentralatom gebunden sind [6–9]. In Extremfällen werden dadurch die trigonalen Bipyramiden bei Raumtemperatur konfigurationsstabil [8–10].

Darstellung der Verbindungen

Die Komplexe X–XIV (M = Mo) und XV, XVI (M = W) wurden analog dem früher beschriebenen Verfahren [11] durch mehrstündige Umsetzung von Cyclopentadienyl-molybdän- bzw. -wolfram-tricarbonylchlorid mit den Schiff-basen V–IX in siedendem Benzol mit anschließendem Austausch von Cl⁻ gegen PF₆⁻ nach Gl. (1) dargestellt.



	V	VI	VII	VIII	IX
R ₁	H	CH ₃	CH ₃	[benzo]	H
R ₂	H	H	H	[benzo]	H
R ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H
R ₄	H	H	H	H	CH ₃

	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
M	Mo	Mo	Mo	Mo	Mo	W	W
R ₁	H	CH ₃	CH ₃	[benzo]	H	CH ₃	[benzo]
R ₂	H	H	H	[benzo]	H	H	[benzo]
R ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
R ₄	H	H	H	H	CH ₃	H	H

Als Amin-Komponente der Schiffischen Basen V–IX wurde in allen Fällen S-(–)- α -Methylbenzylamin eingesetzt, als Carbonyl-Komponenten 4-Methylpyridin-2-carbaldehyd, 6-Methylpyridin-2-carbaldehyd, 4,6-Dimethylpyridin-2-carbaldehyd, Chinolin-2-carbaldehyd sowie 2-Acetylpyridin. Die Diastereomeregemische wurden durch wiederholte fraktionierte Kristallisation in die (+)- und (–)-drehenden Komponenten Xa–XIIIa, XVa und XVIa bzw. Xb–XIIIb, XVb und XVIb getrennt. Die spezifischen Drehwerte der optisch reinen Diastereomeren sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die diamagnetischen Hexafluorophosphate sind in kristallinem Zustand luftstabil; sie zersetzen sich jedoch in Lösung bei Einwirkung von Luftsauerstoff langsam, die Wolfram-Komplexe schneller als die Molybdän-Verbindungen. In

TABELLE 1

Spezifische Drehwerte $[\alpha]_{\lambda}^{25}$ (Grad) der Schiffischen Basen VI–IX und der Komplexe X–XVI^d

Verbindung	Spezifische Drehwerte $[\alpha]_{\lambda}^{25}$					
	λ (nm)	334	365	404	436	579
VI			+ 149	+ 94.1	+ 68.8	+ 24.6
VII			+ 305	+ 206	+ 158	+ 64.2
VIII			– 450	– 218	– 149	– 49.3
IX			+ 436	+ 295	+ 232	+ 101
Xa	+ 960	+4050	+3330	+2475	–1010	
Xb	– 880	–3959	–3420	–2510	+ 995	
XIa	+ 995	+4690	+3230	+2490	–1220	
XIb	<i>a</i>	–6950	–4330	–2530	+ 230	
XIIa	<i>a</i>	+4895	+4310	+2840	– 655	
XIIb	<i>a</i>	–6830	–4695	–3210	+ 995	
XIIIa	<i>a</i>	+1450	+4670	+4190	<i>b</i>	
XIIIb	<i>a</i>	–1890	–4510	–3470	<i>c</i>	
XVa	+2300	+2605	+3275	<i>a</i>	<i>a</i>	
XVb	–2415	–2450	–3370	<i>a</i>	<i>a</i>	
XVIa	+ 280	+2105	–2490	+2450	<i>a</i>	
XVIb	– 295	–1985	+2505	–2500	<i>a</i>	

^a Lichtdurchlässigkeit < 5%. ^b Kleiner negativer Drehwert. ^c Kleiner positiver Drehwert. ^d In Aceton; Konzentrationen (mg/ml); VI, VII 100; VIII 10; IX 150; X–XIII, XV, XVI 0.7–1.4.

TABELLE 2

EIGENSCHAFTEN UND ANALYTISCHE DATEN DER SCHIFFSCHEN BASEN VI–IX

Verbindung	Farbe Kp. (°C/mm) bzw. Schmp. (°C)	Summenformel	Mol.-Gew. Ber. (Gef.)	Analysewerte Ber. (Gef.)		
				C	H	N
VI	Hellgelbes Öl Kp. 118.5/ 5 × 10 ⁻⁴	C ₁₅ H ₁₆ N ₂	224.3	80.32 (80.69)	7.19 (6.97)	12.49 (12.60)
VII	Farblose Nadeln (aus Äther) Schmp. 60–61	C ₁₆ H ₁₈ N ₂	238.3 (238) (osmom. in Benzol)	80.64 (80.58)	7.61 (7.60)	11.75 (11.83)
VIII	Goldglänzende Prismen (aus Äthanol) Schmp. 87	C ₁₈ H ₁₆ N ₂	260.3 (258) (osmom. in Benzol)	83.04 (83.11)	6.20 (6.15)	10.76 (10.76)
IX	Honiggelbes Öl Kp. 133–135/ ~ 0.5	C ₁₅ H ₁₆ N ₂	224.3	80.32 (80.15)	7.19 (7.02)	12.49 (12.70)

TABELLE 3

AUSBEUTEN, SCHMELZ- BZW. ZERSETZUNGSPUNKTE, FARBEN UND ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE X—XVI

Verbindung	Summenformel	Ausbeute (%) Schmp./Zersp. (° C) (unkorrigiert)	Farbe	Mol.-Gew.	Analysenwerte Ber. (Gef.)		
					C	H	N
Xa	$[C_{22}H_21N_2O_2Mo]PF_6$	8 sintert ab 184; Zers. 193—195	hellrot	586.3	45.07 (44.84)	3.61 (3.53)	4.78 (4.54)
Xb	$[C_{22}H_21N_2O_2Mo]PF_6$	6 121 Zers.	hellrot	586.3	45.07 (45.19)	3.61 (3.73)	4.78 (4.56)
XIa	$[C_{22}H_21N_2O_2Mo]PF_6$	11 98 Zers.	karmirotd	586.3	45.07 (44.98)	3.61 (3.59)	4.78 (4.78)
XIb	$[C_{22}H_21N_2O_2Mo]PF_6$	14 187—189 Zers.	karmirotd	586.3	45.07 (45.01)	3.61 (3.54)	4.78 (4.89)
XIIa	$[C_{23}H_23N_2O_2Mo]PF_6$	10 133—135 Zers.	hellrot	600.4	46.02 (46.43)	3.86 (3.87)	4.67 (4.67)
XIIb	$[C_{23}H_23N_2O_2Mo]PF_6$	12 ~ 193 Zers.	hellrot	600.4	46.02 (46.47)	3.86 (4.14)	4.67 (4.75)
XIIIa	$[C_{25}H_21N_2O_2Mo]PF_6$	13 114—116 Schmp.	blauviolett	622.4	48.25 (48.16)	3.40 (3.52)	4.50 (4.42)
XIIIb	$[C_{25}H_21N_2O_2Mo]PF_6$	14 ~ 208 Zers.	blauviolett	622.4	48.25 (48.10)	3.40 (3.45)	4.50 (4.52)
XIV	$[C_{22}H_21N_2O_2Mo]PF_6$	78	karmirotd	586.3	45.07 (45.19)	3.61 (3.76)	4.78 (4.70)
XVa	$[C_{22}H_21N_2O_2W]PF_6$	15 112 Zers.	rotbraun	674.2	39.19 (39.24)	3.14 (3.17)	4.15 (4.16)
XVb	$[C_{22}H_21N_2O_2W]PF_6$	17 242 Zers.	rotbraun	674.2	39.19 (39.08)	3.14 (3.15)	4.15 (4.19)
XVIa	$[C_{25}H_21N_2O_2W]PF_6$	9 sintert ab 220; 233—234 Zers.	blauviolett	710.3	42.28 (42.10)	2.98 (2.99)	3.94 (3.95)
XVIb	$[C_{25}H_21N_2O_2W]PF_6$	16 184—186 Zers.	blauviolett	710.3	42.28 (42.06)	2.98 (3.23)	3.94 (3.95)

kristalliner Form zeigen die Komplexe einen kräftigen grünen Metallglanz. Die analytischen Daten, die Ausbeuten, die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sowie die Eigenfarben sind in den Tab. 2 und 3 aufgeführt.

Die in Lösung sehr luftempfindlichen Diastereomeren mit der Schiff-schen Base aus 2-Acetyl-pyridin und *S*-(-)- α -Methylbenzylamin als Chelatliganden konnten durch Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln sowie durch Extraction mit Methylenchlorid bei -35 bis -5°C und mit Äther bei Raumtemperatur nicht getrennt werden.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die eindeutig zuzuordnenden $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen der Schiff-schen Basen und der neuen Komplexe sind in den Tab. 4 und 5 zusammengestellt.

Die Diastereomerengemische X–XVI weisen in ihren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren für den symmetrisch gebundenen Cyclopentadienylrest je zwei Signale auf, deren Resonanzlagen sich bei 60 MHz Messfrequenz bis zu 20 Hz voneinander unterscheiden. Da das Spin-System des C_5H_5 -Ringes als scharfes Singulett hoher Intensität von anderen Signalen getrennt erscheint, ist dieser Diastereomerie-Effekt für die Überwachung der optischen Reinheit bei der Trennung der Diastereomerengemische besonders nützlich [3, 12]. Die Unterschiede zwischen den Diastereomeren mit ringsubstituierten Schiff-schen Basen schlagen sich im übrigen auch in den relativ weit auseinanderliegenden Schmelz- bzw. Zersetzungspunkten zusammengehöriger Komplexe nieder (Tab. 3).

Das Diastereomerengemisch XIV weist im 60-MHz-Spektrum für den Cyclopentadienylring ebenfalls zwei Signale auf, die annähernd gleichintensiv

TABELLE 4

$^1\text{H-NMR}$ -SPEKTREN DER SCHIFFSCHEN BASEN V–IX ^a

Verbindung	$\tau(4\text{-CH}_3)$	$\tau(6\text{-CH}_3)$	$\tau(\text{CH-CH}_3)$ $J_{\text{CH}_3,\text{CH}}$ (Hz)	$\tau(\text{CH-CH}_3)$	$\tau(\text{CH-C}_6\text{H}_5)$	$\tau(\text{H})^b$	$\tau(\text{CH}_3)^b$
V	17.67 (3)		28.48 (3); $J \approx 6.5$	45.33 (1)	m2.7 (5)	11.56 (1)	
VI		17.55 (3)	28.47 (3); $J \approx 6.5$	45.47 (1)	m2.6 (5+1) ^c	11.50 (1)	
VII	17.70 (3)	17.55 (3)	28.47 (3); $J \approx 6.5$	45.38 (1)	m2.6 (5)	11.62 (1)	
VIII			28.42 (3); $J \approx 6.5$	45.25 (1)	m1.8-2.9	11.40 (1)	
IX			28.53 (3); $J \approx 6.5$	45.08 (1)	m2.5-3		17.62 (3)

^a Gerät Varian T60; hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten: Multiplizitäten; m, Multiplett; Ziffern in Klammern: rel. Intensitäten; in Aceton- d_6 gegen *i*-TMS; ca. 50%ige Lösungen. ^b Azomethingruppe. ^c 5 Phenyl-Protonen + 1 Pyridin-Proton.

TABELLE 5

¹H-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE X–XVI^a

Verbindung	$\tau(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\tau(4\text{-CH}_3)$	$\tau(6\text{-CH}_3)$	$\tau(\text{CH-CH}_3)$	$\tau(\text{CH-C}_6\text{H}_5)$	$\tau(\text{H})^b$	$\tau(\text{CH}_3)^b$
Xa	4.43	7.40		8.03	2.5 ^c	<i>d</i>	
Xb	4.24	7.39		<i>e</i>	2.5 ^c	<i>d</i>	
XIa	4.20		7.05	8.00	2.5 ^c	0.67	
XIb	3.87		7.03	<i>e</i>	2.60	0.83	
XIIa	3.95		7.04	<i>e</i>	2.5 ^c	0.79	
XIIb	3.92	7.44	7.08	8.10	2.60	0.98	
XIIIa	4.13			<i>e</i>	2.5 ^c	0.43	
XIIIb	3.82			8.03	2.6 ^c	0.60	
XIV	3.97 und 4.05			<i>e</i>	2.6 ^c		7.37 und 7.40
XVa	3.83		6.93	<i>e</i>	2.5 ^c	0.60	
XVb	3.72		6.88	<i>e</i>	2.62	<i>d</i>	
XVIa	3.92			<i>e</i>	2.5	0.60	
XVIb	4.00			8.03	2.5	0.56	

^a Gerät Varian T60; τ -Werte in Aceton-*d*₆ gegen *i*-TMS. ^b Azomethingruppe. ^c Mittelpunkt eines Multipletts. ^d Nicht eindeutig zuzuordnen. ^e Dublett durch Lösungsmittelsignale ganz oder teilweise überdeckt.

und um ca. 5 Hz voneinander getrennt sind. Auch für die CH₃-Gruppe der Azomethin-Einheit erscheinen zwei Signale, die sich in ihrer Resonanzlage um ca. 2.5 Hz unterscheiden. Da sich die beiden Diastereomeren nicht trennen liessen, lag der Verdacht geringer Konfigurationsstabilität nahe, weswegen Hochtemperatur-¹H-NMR-Spektren aufgenommen wurden. Die beiden C₅H₅-Signale veränderten jedoch ihre gegenseitige Lage ($\Delta\nu$ 4 Hz) bei Temperaturerhöhung bis 95°C in Dimethylformamid-*d*₇ nicht. Ebensowenig konnte Linienverbreiterung festgestellt werden.

Elektronenspektren und CD-Spektren

Die Elektronenspektren der neuen Verbindungen enthalten eine intensive, breite Bande im sichtbaren Spektralbereich zwischen 520 und 555 nm (19220–

TABELLE 6

MAXIMA $\nu(\text{nm})$ UND INTENSITÄTEN ϵ ($\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) DER ABSORPTIONSBANDEN IN DEN ELEKTRONENSPEKTREN DES KOMPLEXE X–XVI^a

Verbindung	ν_1	ϵ_1	ν_2^b (Schulter)	ν_3	ϵ_3
Xa	528	6250	470	355	1515
Xb	525	6380	470	355	1520
XIa	520	8050	470	350	1560
XIb	525	7760	470	345	1540
XIIa	525	6340	472		
XIIb	522	6250	473		
XIIIa	582	7115	510		
XIIIb	579	7010	505		
XIV	515	5210	460	350	<i>c</i>
XVa	545	6800	475	358	1600
XVb	550	6680	485	362	1530
XVIa	584	7105	519	365	<i>c</i>
XVIb	590	7100	516	365	<i>c</i>

^a Cary-14-Recording-Spektrophotometer; aufgenommen in Aceton. ^b $\epsilon_2 \approx 0.4 - 0.8 \epsilon_1$. ^c Intensität nimmt sehr schnell ab.

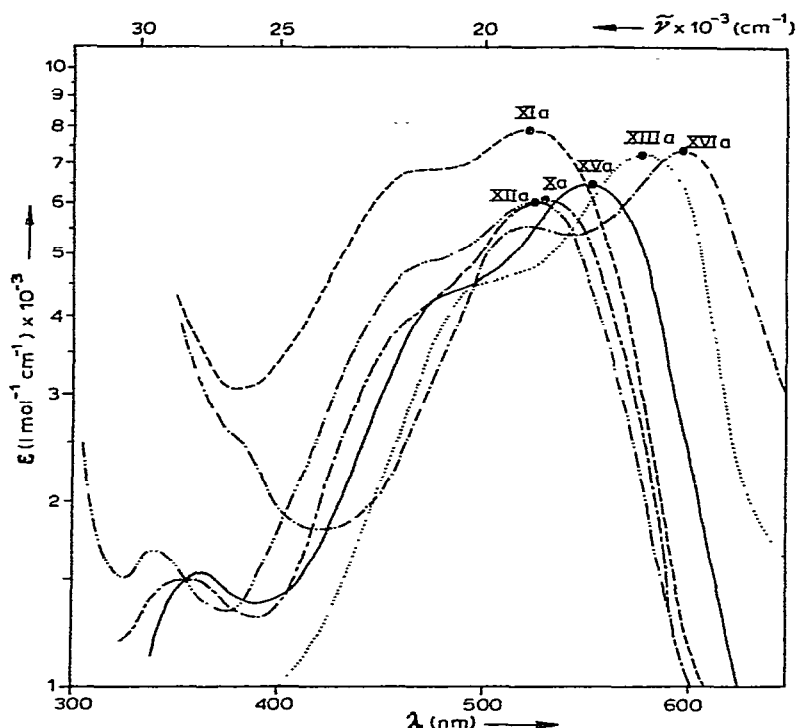


Fig. 1. Elektronenspektren der Komplexe Xa–XIIIa, XVa und XVIa und XVIa (in Aceton).

18020 cm^{-1}), an deren kurzwelliger Seite sich eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Schulter (ν_2) anschliesst. Die Lagen sowie das Intensitätsverhältnis dieser beiden Absorptionen sind für die Lösungsfarben der Komplexe verantwortlich. Meist tritt in den Spektren noch eine bei $345\text{--}370 \text{ nm}$ gelegene Bande von vergleichsweise geringer Intensität auf (Tab. 6). Für zusammengehörige Diastereomere unterscheiden sich die Frequenzen ν_1 und ν_2 der farbbestimmenden Elektronenübergänge um $\Delta\nu_1$ $200\text{--}330$ bzw. ν_2 $70\text{--}330 \text{ cm}^{-1}$. In Fig. 1 sind die Elektronenspektren der bei 365 nm (+)-drehenden Verbindungen abgebildet.

Die CD-Spektren der optisch aktiven Komplexe sind in den Fig. 2 und 3 wiedergegeben. Die dominierenden CD-Absorptionen sind für einander zugeordnete Diastereomere geringfügig verschoben. Da die Konfigurationen an den Metallatomen entgegengesetzt sind, weisen die CD-Kurven erwartungsgemäss auch entgegengesetzte Cotton-Effekte auf.

Infrarot-Spektren

In den Infrarotspektren der Komplexe X–XVI treten im Bereich der Carbonyl-Valenzschwingungen zwei intensive Banden auf, die infolge von Kristalleffekten (KBr-Presslinge) manchmal aufgespalten sind. Die den $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen zugeordneten Absorptionen geringer bis mittlerer Intensität liegen in Übereinstimmung mit den früher für ähnliche Komplexe gemachten Angaben [11, 13–15] zwischen etwa 1600 und 1620 cm^{-1} (Tab. 7).

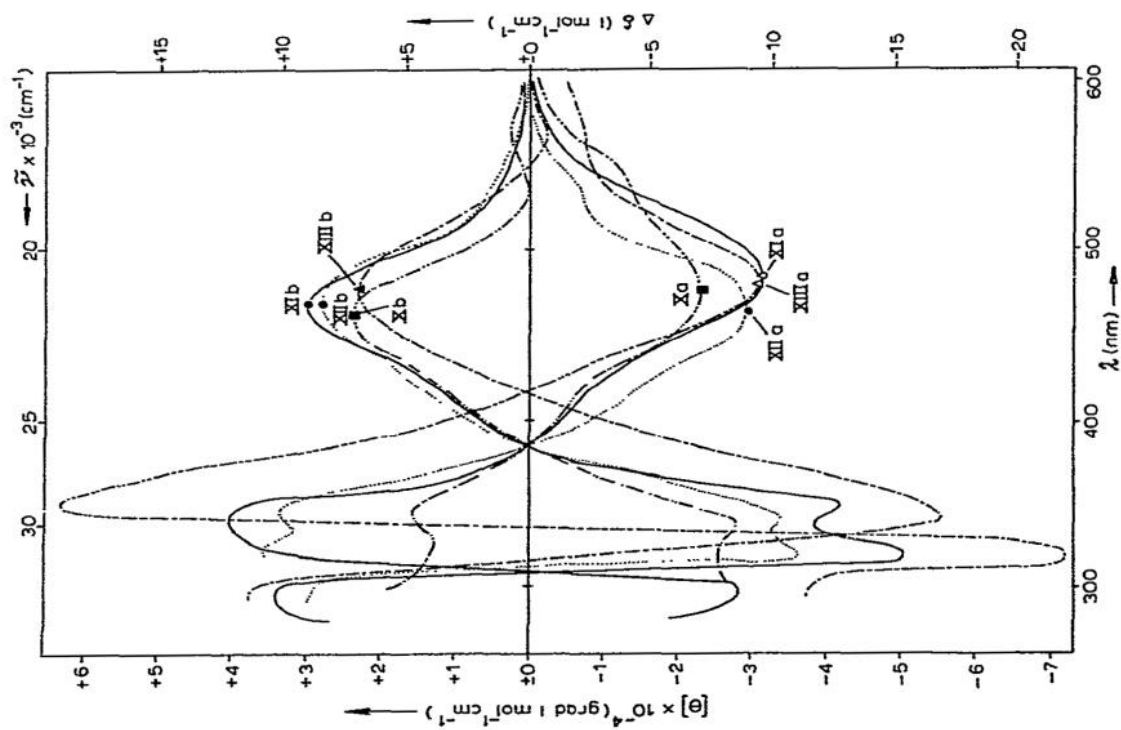


Fig. 2. CD-Spektren der Molybdän-Komplexe X–XIII (in Aceton; ca. 1 mg/ml).

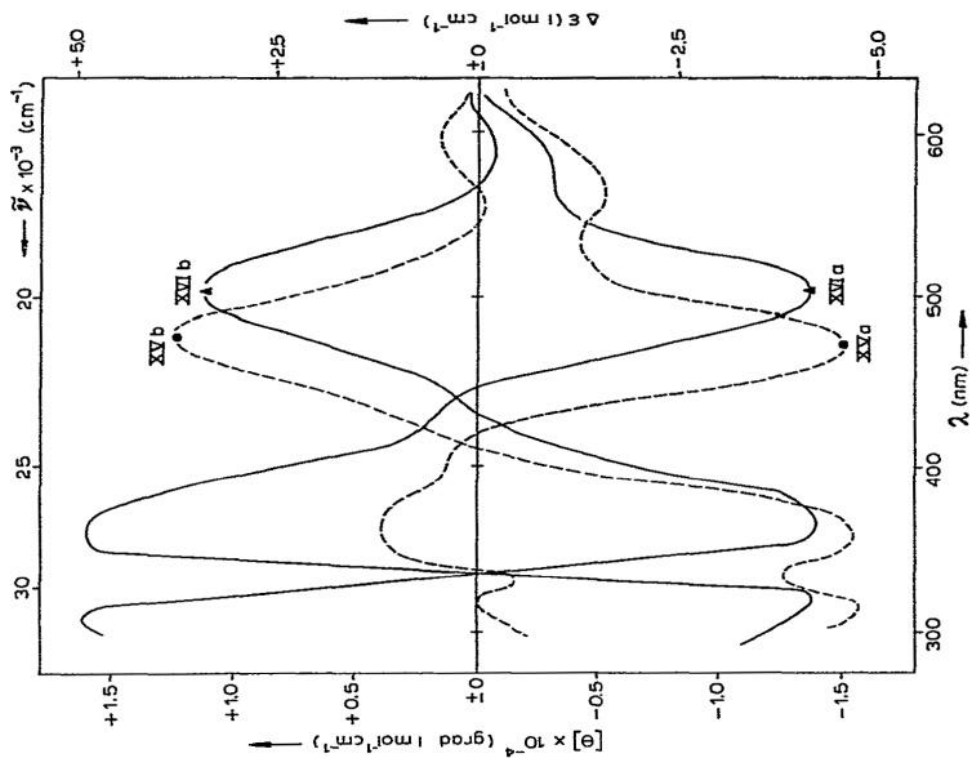


Fig. 3. CD-Spektren der Komplexe XV und XVI (in Aceton; ca. 1 mg/ml).

TABELLE 7

 $\nu(\text{CO})$ - UND $\nu(\text{CN})$ -FREQUENZEN (cm^{-1}) DER KOMPLEXE X—XVI ^a

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ -Frequenzen		$\nu(\text{CN})$ -Frequenzen
Xa	1981 vs	1908 vs	1618 m
Xb	1980 vs	1907 vs	1620 m oder 1602 w
XIa	1971 vs	1895 s	1612 w (sh)
XIb	1974 vs	1905 s	1616 w
XIIa	1976 vs	1878 m 1905 s-vs 1874 m	b
XIIb	1976 vs	1904 vs 1874 m	b
XIIIa	1982 vs 1970 vs	1912 vs	b
XIIIb	1983 vs 1971 vs	1912 vs	1612 m
XIV	1975 vs	1897 vs	1602 m
XVa	1960 vs	1878 s	1612 w
XVb	1964 vs	1893 m-s 1861 w-m	1611 w
XVIa	1975 vs 1963 vs	1903 vs	1602 m
XVIb	1975 vs 1963 vs	1904 vs	b

^a Perkin—Elmer-Infrarotgitterspektrometer Modell 325; in KBr; (sh), Schulter; vs, sehr stark; s, stark., m, mittelstark; w, schwach. ^b Nicht eindeutig erkennbar bzw. zuzuordnen.

Kinetik der Epimerisierung

Die Zeitabhängigkeit des Drehwertabfalls der Komplexe X—XIII, XV und XVI wurde polarimetrisch verfolgt. Trägt man den Ausdruck $\log |([\alpha_t] - [\alpha_\infty])|$ gegen die Zeit t auf, so erhält man Gerade, aus denen man die Geschwindigkeitskonstanten k für die Annäherung an das Epimerisierungsgleichgewicht ermitteln kann. In Gl. (2) stellt A_+ das bei der verwendeten Wellenlänge λ 365



nm rechtsdrehende Isomere, A_- das linksdrehende Isomere dar; k_+ und k_- ergänzen sich additiv zur gemessenen Geschwindigkeitskonstante k [16].

In den Tab. 8—10 sind die über mehrere Messungen gemittelten Summengeschwindigkeitskonstanten k , die spezifischen Grenzdrehwerte $[\alpha_\infty]$, die Gleichgewichtskonstanten K [2], die Werte von k_+ und k_- [2] sowie die Eyring-Parameter [17] ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger und ΔS^\ddagger zusammengestellt (Fehlerrechnung siehe Ref. 2).

Von jedem Diastereomeren wurde bei einer Temperatur die Konzentration auf das Zehnfache erhöht; eine Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten konnte dabei nicht festgestellt werden. Ferner beweisen C,H,N-Analysen von epimerisierten Proben aller untersuchten Komplexe, dass der beobachtete Drehwertabfall nicht von irreversibler Zersetzung begleitet wird.

In Übereinstimmung mit der Kinetik der unsubstituierten Komplexe [2] wird auch bei den hier beschriebenen Verbindungen die Konfigurationsumwandlung nicht von Liganden-Zusätzen ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; freie Schiffsche Base) beeinflusst;

TABELLE 8

SPEZIFISCHE GLEICHGEWICHTSDREHWERTE $[\alpha_{\infty}]$ (grad), GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN K , GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_+ , k_- UND k_{∞} (1/s) UND AKTIVIERUNGSPARAMETER NACH EYRING FÜR DIE EPIMERISIERUNG DER MOLYBDÄN-KOMPLEXE Xa UND Xb SOWIE XIa UND XIb IN DIMETHYLFORMAMID

t ($^{\circ}$ C)	Xa, Xb		Xa		Xb		XIa/XIb		XIa		XIb	
	$[\alpha_{\infty}]$	K	$k \times 10^4$	$k_+ \times 10^4$	$k_- \times 10^4$	$k_{\infty} \times 10^4$	$[\alpha_{\infty}]$	K	$k \times 10^5$	$k_+ \times 10^5$	$k_- \times 10^5$	
75.0	-250	1.165	3.29	1.77	1.52	1.52	-300	0.800	0.52 ^a	0.20	0.20	0.53
80.0	-220	1.146	5.15	2.75	2.40	2.40	-270	0.794	0.98 ^a	0.43	0.43	0.55
85.0	-200	1.134	8.59	4.57	4.02	4.02	-250	0.788	1.82	0.80	0.80	1.02
90.0	-180	1.122	14.6	7.71	6.89	6.89	-240	0.786	3.39	1.49	1.49	1.90
92.5							-200	0.780	4.14	1.82	1.82	2.32
95.0	-150	1.106	23.3	12.2	11.1	11.1	-200	0.774	5.95	2.60	2.60	3.35
97.0							-200	0.774	7.56	3.30	3.30	4.26

t ($^{\circ}$ C)	Xa		Xb		XIa		XIb	
	$\Delta S^{\#}$ b, c	$\Delta G^{\#}$ b, d	$\Delta H^{\#}$ b, d	$\Delta S^{\#}$ b, c	$\Delta G^{\#}$ b, d	$\Delta H^{\#}$ b, d	$\Delta S^{\#}$ b, c	$\Delta G^{\#}$ b, d
	0.9 ± 0.2	26.4 ± 0.6	25.7 ± 0.5	-1.7 ± 0.3	2.2 ± 0.3	2.2 ± 0.3	3.2 ± 0.3	3.2 ± 0.3
		36.6 ± 0.6		36.6 ± 0.6		29.5 ± 0.7		29.1 ± 0.7
				25.6 ± 0.5		30.3 ± 0.6		30.3 ± 0.6

a Durch Ausgleichsrechnung extrapoliert, b Errechnet für t 75.0 $^{\circ}$ C, c In cal grad $^{-1}$ Mol $^{-1}$, d In kcal Mol $^{-1}$.

TABELLE 9

SPEZIFISCHE GLEICHGEWICHTSDREHWERTE $[\alpha_{\infty}]$ (grad), GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN K , GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_+ , k_- UND k_{∞} (1/s) UND AKTIVIERUNGSPARAMETER NACH EYRING FÜR DIE EPIMERISIERUNG DER MOLYBDÄN-KOMPLEXE XIa UND XIb SOWIE DER WOLFRAM-KOMPLEXE XVa UND XVb IN DIMETHYLFORMAMID

t ($^{\circ}$ C)	XIa, XIb		XIa		XIb		XVa, XVb		XVa		XVb	
	$[\alpha_{\infty}]$	K	$k \times 10^5$	$k_+ \times 10^5$	$k_- \times 10^5$	$k_{\infty} \times 10^5$	$[\alpha_{\infty}]$	K	$k \times 10^5$	$k_+ \times 10^5$	$k_- \times 10^5$	
75.0	50	0.678	0.69	0.28	0.41	0.41	-110	0.962	1.04	0.51	0.51	0.53
80.0	50	0.678	1.95	0.55	0.80	0.80	-100	0.954	1.82	0.89	0.89	0.93
85.0	50	0.678	2.44	0.99	1.45	1.45	-85	0.942	3.23	1.57	1.57	1.66
90.0	0	0.690	4.99	2.04	2.95	2.95	-85	0.942	5.19	2.52	2.52	2.67
95.0	0	0.690	7.79	3.19	4.60	4.60	-80	0.938	10.0	4.84	4.84	5.16

a Errechnet für t 75.0 $^{\circ}$ C, b In cal grad $^{-1}$ Mol $^{-1}$, c In kcal Mol $^{-1}$.

t ($^{\circ}$ C)	XIa		XIb		XVa		XVb	
	$\Delta S^{\#}$ a, b	$\Delta G^{\#}$ a, c	$\Delta H^{\#}$ a, c	$\Delta S^{\#}$ a, b	$\Delta G^{\#}$ a, c	$\Delta H^{\#}$ a, c	$\Delta S^{\#}$ a, b	$\Delta G^{\#}$ a, c
	2.7 ± 0.2	29.3 ± 0.6	30.2 ± 0.4	4.7 ± 0.3	-3.9 ± 0.3	-3.9 ± 0.3	28.9 ± 0.6	28.9 ± 0.6
		28.7 ± 0.6		28.7 ± 0.6		27.5 ± 0.5		27.5 ± 0.5
				30.3 ± 0.4		27.6 ± 0.5		27.6 ± 0.5

TABELLE 10

SPEZIFISCHE GLEICHGEWICHTSDREHWERTE $[\alpha_\infty]$ (grad), GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN K , GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k , k_+ UND k_- (1/s) UND AKTIVIERUNGSPARAMETER NACH EYRING FÜR DIE EPIMERISIERUNG DER MOLYBDÄN-KOMPLEXE XIIIa UND XIIIb SOWIE DER WOLFRAM-KOMPLEXE XV Ia UND XV Ib IN DIMETHYLFORMAMID

t (°C)	XIIIa, XIIIb		XIIIa		XIIIb		XV Ia, XV Ib		XV Ia		XV Ib	
	$[\alpha_\infty]$	K	$k \times 10^4$	$k_+ \times 10^5$	$k_- \times 10^5$	$[\alpha_\infty]$	K	$k \times 10^4$	$k_+ \times 10^5$	$k_- \times 10^5$		
75.0	-185	1.193	0.97	2.03	1.71	-120	1.108	0.65	3.10	3.40		
80.0	-190	1.193	0.61	3.32	2.79	-145	1.120	1.06	5.60	5.00		
85.0	-195	1.194	1.06	5.77	4.83	-155	1.139	1.90	9.10	8.90		
90.0	-200	1.194	1.76	9.58	8.02	-200	1.182	3.07	16.7	14.0		
95.0	-210	1.195	2.99	16.3	13.6	-205	1.183	5.46	29.6	25.0		
			XIIIa	XIIIb	XV Ia	XV Ib						
$\Delta S^\ddagger_{a_1b}$			-6.65 ± 0.4	-3.40 ± 0.2	-1.4 ± 0.1	-1.4 ± 0.1						
$\Delta G^\ddagger_{a_1c}$			27.9 ± 0.6	28.0 ± 0.6	27.6 ± 0.6	27.6 ± 0.6						
$\Delta H^\ddagger_{a_1c}$			26.8 ± 0.4	26.5 ± 0.4	27.6 ± 0.4	27.6 ± 0.4						

^a Errechnet für t 75.0°C. ^b In cal grad⁻¹ Mol⁻¹. ^c In kcal Mol⁻¹.

TABELLE 11

NORMIERTE RELATIVE GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_{rel}

		R					
		H	4-Methyl	6-Methyl	4,6-Dimethyl		5,6-(benzo)
				Gef.		Ber.	
Mo	75.0°C	1000 ^a	750	16	12 ^b	12	84
Mo	95.0°C	1000 ^a	750	25	19	19	96
W	75.0°C	1000 ^a		3.2			20
W	95.0°C	1000 ^b		4.3			24

^a Absolutwerte von k siehe Ref. 2. ^b Zugrundeliegender k -Wert linear extrapoliert.

beobachtete Abweichungen bewegen sich stets innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Wir postulieren daher für die Epimerisierung der Komplexe X–XIII, XV und XVI einen intramolekularen Mechanismus [2, 3]. Gegen das Vorliegen eines Dissoziationsmechanismus sprechen auch die gefundenen Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger (Tab. 8–10).

Als Basis für den quantitativen Vergleich der Konfigurationsstabilität der untersuchten Komplexe wurden die für die unsubstituierten Stammverbindungen (I) gefundenen Geschwindigkeitskonstanten k [2] für definierte Temperaturpunkte auf den Bezugswert 1000 standardisiert. Die normierten relativen Geschwindigkeitskonstanten k_{rel} [18] errechnen sich dann nach Gl. 3, wobei $k_{(Py-H)}$ (sec^{-1})

$$k_{rel} = \frac{k_{(Py-R)}}{k_{(Py-H)}} \times 1000 \quad (3)$$

und $k_{(Py-R)}$ (sec^{-1}) die Geschwindigkeitskonstanten für die Epimerisierung der unsubstituierten bzw. substituierten Komplexe bedeuten (Tab. 11).

Ergebnisse und Diskussion

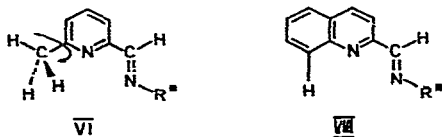
Mit den k_{rel} -Werten aus Tab. 11 ergibt sich, dass die Einführung einer Methylgruppe in 4-Stellung des Pyridinringes ($R_3 = \text{CH}_3$) eine Verringerung der k_{rel} -Werte auf 750 verursacht. Anschaulich bedeutet dies, dass von 1000 Referenzmolekülen nach *para*-Substitution durch eine Methylgruppe in der Zeiteinheit nur noch 750 epimerisieren. Die Geschwindigkeit der Konfigurationsumwandlung am Zentralatom spricht also auf elektronische Effekte von *p*-Substituenten empfindlich an.

Eine Methylgruppe in 2-Position des Pyridinrings ($R_1 = \text{CH}_3$) bewirkt eine noch viel drastischere Konfigurationsstabilisierung: von 1000 Standardmolekülen epimerisieren im betrachteten Temperaturbereich zwischen 75.0 und 95.0°C nur noch 16 bis 25 bei den Molybdän-Komplexen, und 3 bis 4 bei den Wolfram-Verbindungen, wenn in *ortho*-Stellung eine Methylgruppe eingeführt wird. Gleichzeitig nehmen die Aktivierungsenthalpien im Vergleich zu den nicht substituierten Verbindungen deutlich zu (Tab. 8–10). Die Veränderung der k_{rel} -Werte und der ΔH^\ddagger -Werte zeigt, dass sich metallnahe Gruppen auf die Epimerisierung erheblich sterisch hindernd auswirken.

Mit der Annahme, dass sich *ortho*- und *para*-ständige Methylgruppen gegenseitig nicht stören, können die Einflüsse der beiden Substituenten auf die

Geschwindigkeitskonstanten der Epimerisierung voneinander isoliert betrachtet werden. Dann ist für einen im Pyridin-Ring 4,6-disubstituierten Komplex ($R_1, R_3 = \text{CH}_3$) ein aus beiden Grössen additiv zusammengesetzter Stabilisierungseffekt zu erwarten. Die gefundenen k_{rel} -Werte zeigen tatsächlich sehr gute Übereinstimmung mit den vorausgerechneten Daten (Tab. 11).

Weniger klar interpretierbar sind die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Chinolin-Derivate XIII und XVI ($R_1, R_2 = \text{C}_4\text{H}_4$). Aufgrund sterischer Betrachtungen war für die Chinolin-Komplexe XIII und XVI eine gegenüber den *o*-Methyl-pyridin-Verbindungen XI und XV erhöhte Konfigurationsstabilität zu erwarten.



Vergleicht man nämlich die beiden Liganden VI und VIII miteinander, so wird deutlich, dass die Schiffsche Base VI infolge freier Drehbarkeit der Methylgruppe sterischen Wechselwirkungen während der Epimerisierung ausweichen kann, im Gegensatz zur Schiffschen Base VIII, in der die 8-CH-Einheit starr in das kondensierte Ringsystem eingebaut ist. Die von einem 5,6-kondensierten Ring verursachte sterische Hinderung sollte demnach grösser sein als der von einer 6-Methylgruppe geleistete Beitrag.

Experimentell beobachtet man bei den beiden untersuchten Chinolin-Derivaten XIII und XVI zwar eine bemerkenswerte Verlangsamung der Epimerisierung gegenüber den unsubstituierten Pyridin-Verbindungen (Tab. 10–11 und Ref. 2), die Geschwindigkeitskonstanten sind jedoch grösser als die der entsprechenden *o*-Methyl-pyridin-Derivate XI und XV. Hierfür dürfte der elektronische Effekt des ankondensierten Benzolringes verantwortlich sein. Einen Hinweis dafür findet man in den Elektronenspektren (Fig. 1). Verglichen mit den unsubstituierten und den Methyl-substituierten Komplexen X–XII und XV sind die Frequenzen der farbbestimmenden Elektronenübergänge bei den Chinolin-Derivaten XIII und XVI in Aceton-Lösung um etwa $\Delta\nu_1$ 50 nm (2000 cm^{-1}) bathochrom verschoben (Tab. 6 und Ref. 11). Äusserlich kommt dies einem Wechsel der Lösungsfarben von Rot nach Blauviolett gleich.

In der Fig. 4 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Epimerisierung der tetragonal-pyramidalen Molybdän- und Wolfram-Komplexe logarithmisch gegen eine lineare $1/T$ -Skala aufgetragen.

Die Verlangsamung der Epimerisierung der Komplexe vom Typ I beim Einbau von *ortho*-Substituenten ist eine weitere Stütze für die Annahme, dass die Konfigurationsänderung am Metallatom intramolekular verläuft, denn bei einem dissoziativen Mechanismus, z.B. unter Chelatringöffnung, sollte die Epimerisierung durch *ortho*-Substituenten beschleunigt werden.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden in Schutzgasatmosphäre und unter Verwendung absolutierter stickstoffgesättigter Lösungsmittel durchgeführt.

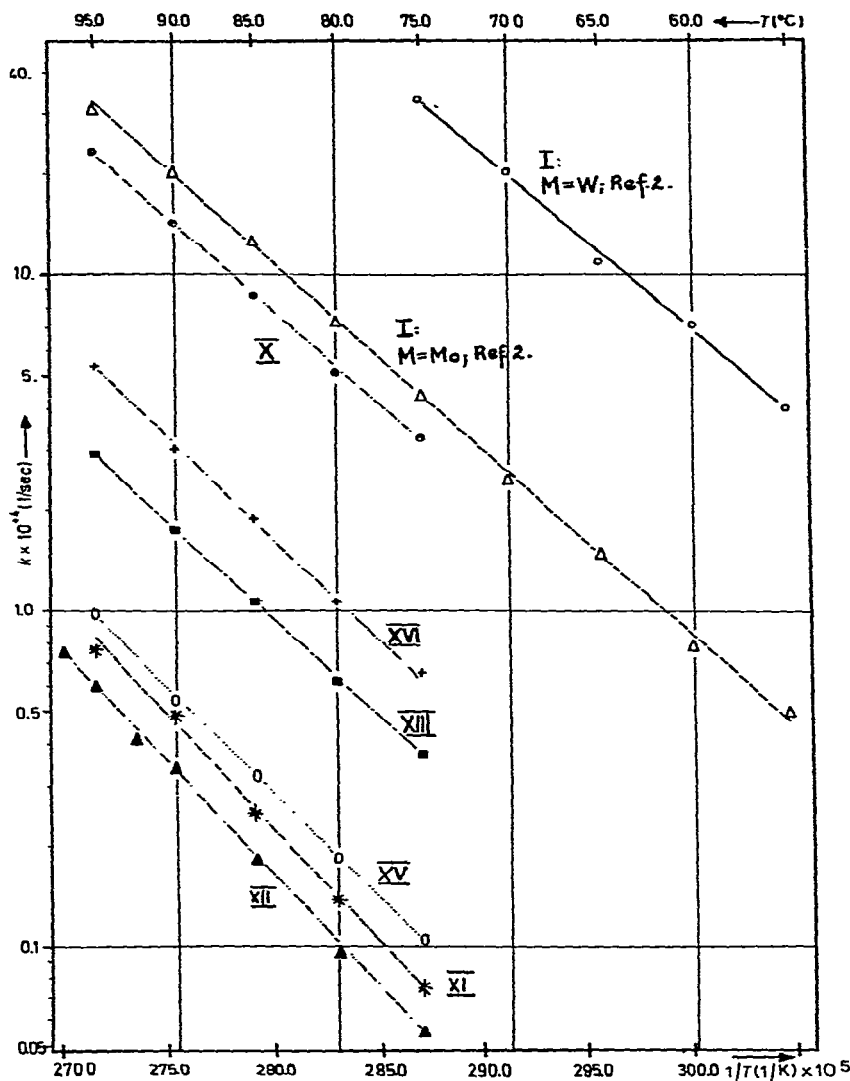


Fig. 4. $\log k / T$ -Diagramm für die Epimerisierung der Komplexe I, X–XIII, XV und XVI.

1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

4-Methyl-pyridin-2-carbaldehyd wurde mit geringfügigen Abweichungen nach Ref. 19 über 2,4-Dimethyl-pyridin-1-oxid [20], anschließende 1-Oxid-Umlagerung mittels Acetanhydrid [21] und SeO_2 -Oxidation [22] dargestellt. Für Chinolin-2-carbaldehyd wählten wir den oxidativen Darstellungsweg mit SeO_2 , ausgehend von 2-Methyl-chinolin [23]. 6-Methyl-pyridin-2-carbaldehyd sowie 2-Acetyl-pyridin waren Handelsprodukte der Firma EGA-Chemie, Keppler & Reif, Steinheim; 4,6-Dimethyl-pyridin-2-carbaldehyd stellte uns die Firma Dr. F. Raschig GmbH, Ludwigshafen/Rhein, zur Verfügung. Die Schiffischen Basen V–IX wurden durch Kondensation der Aldehyde mit S-(–)- α -Methyl-

benzylamin ($[\alpha]_D^{25}$ 37.1°; Lit. [24]: $[\alpha]_D^{22}$ -38.3° [unverdünnt]) dargestellt. Ihre Eigenschaften, analytischen Daten und spezifischen Drehwerte sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Über die $^1\text{H-NMR}$ -Daten gibt Tab. 4 Aufschluss.

2. Darstellung der Komplexe

Die Diastereomerenmische (X–XIII) und (XV, XVI) wurden entsprechend der Vorschrift [11] dargestellt. Zur Diastereomeren-trennung löst man 5 mmol des betreffenden Diastereomerenpaares in einem siedenden Gemisch aus 30 ml Aceton, 4.5 ml Methylenchlorid und 1.5 ml Äthanol. Die Lösung wird nun langsam auf Raumtemperatur gekühlt. Für den Erfolg der Diastereomeren-trennung ist von Bedeutung, dass sich hierbei bereits erste Kristallkeime bilden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur lässt man etwa 10 Stunden bei -35°C kristallisieren. Diese Operation wiederholt man so lange, bis sich der Drehwert der kristallinen Fraktion nicht mehr ändert, was in der Regel nach der fünften bis sechsten Kristallisation der Fall ist. Zum Schluss überzeugt man sich durch Aufnahme eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums, dass die isolierte Verbindung optisch rein ist.

Zur Gewinnung des leichter löslichen Isomeren geht man von den Mutter-laugen der 1. Fraktion aus. Diese werden nach derselben Methode fraktioniert kristallisiert, wobei man jedesmal die überstehende Lösung einengt und der erneuten Kristallisation unterwirft. Meist sind sechs bis acht Kristallisations-schritte nötig, bis auch die leichter lösliche Fraktion optisch rein ist.

3. Darstellung von Cyclopentadienyl-dicarbonyl- $[S-\alpha\text{-methyl-}N\text{-(pyridyl-2-acetyl)-benzylamin}]$ -molybdän-hexafluorophosphat (XIV)

2.79 g (10 mmol) Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonyl-chlorid [25] und 2.24 g (10 mmol) α -Methyl- N -(pyridyl-2-acetyl)-benzylamin (IX) werden in 150 ml Benzol gelöst und 10 Stdn. am Rückfluss gekocht. Anschliessend zieht man das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ab und nimmt den öligen Rückstand in 150 ml Äther auf. Nach dem Abkühlen auf -35°C , Dekantieren des in Äther gelösten, nicht umgesetzten Liganden und Trocknen des zurückbleibenden Pulvers im Wasserstrahlvakuum wird mehrmals mit eisgekühltem Äther gewaschen. Die Verbindung wird dann in 5 ml heissem Methanol gelöst, durch eine G-4-Fritte filtriert und anschliessend mit der zehnfachen Menge dest. Wasser versetzt. Aus dieser Lösung wird durch portionsweise Zugabe von 2.12 g (13 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat das PF_6 -Salz XIV ausgefällt. Nach Filtration, Waschen des Pulvers mit wenig kaltem Äther sowie Trocknen im Hochvakuum kann die Verbindung aus Methylenchlorid umkristallisiert werden. Der Komplex XIV ist in Hexan, Toluol und Äther nicht löslich, hingegen gut löslich in Methylenchlorid, Aceton und Tetrahydrofuran.

4. Kinetische Messungen

Das für die kinetischen Messungen verwendete Dimethylformamid-UVASOL wurde über frisch ausgeheiztem Molekularsieb 3 Å (Perform, etwa 2 mm) der Fa. E. Merck, Darmstadt, im Stickstoffstrom destilliert und unter Luft- und Lichtausschluss [26] aufbewahrt. Die Aufzeichnung der kineti-schen Kurven erfolgte bei 1 bis 2 mV Eingangsspannung mit den Kompensations-schreibern Perkin–Elmer 165 sowie Servogor S, die an Perkin–Elmer-Polarimeter

141 M angeschlossen waren. Die gemessenen maximalen Drehwinkel (Anfangsdrehwerte) betragen 0.50 bis 0.15° bei einer Polarimetergenauigkeit von 0.002°. Alle Messungen wurden in Quarzküvetten der Schichtdicke 1 cm durchgeführt, die mithilfe eines Haake-Thermostaten Modell R 20 (Wasserfüllung) thermostatisiert wurden ($\Delta T \leq \pm 0.05^\circ\text{C}$). Von den meisten untersuchten Diastereomeren wurde bei jeder angegebenen Temperatur dreimal die zeitliche Abnahme des Drehwinkels gemessen; die gefundenen Einzelwerte von k weichen voneinander um maximal $\pm 3\%$ ab. Stimmt die drei ermittelten Werte sehr gut ($\leq 1\%$) überein, so wurde bei dem zugehörigen Diastereomeren nur eine Vergleichsmessung durchgeführt. Die Konzentrationen der vermessenen Proben lagen ausser bei der Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit im Bereich zwischen 0.7 und 1.2 mg/ml.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. V. Freise für die Überlassung eines Ausgleichsrechnungsprogrammes und der Firma Dr. F. Raschig GmbH, Ludwigshafen/Rhein, für Sachbeihilfen.

Literatur

- 1 H. Brunner und J. Strutz, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 2 H. Brunner und W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 632.
- 3 H. Brunner und W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 339.
- 4 R.S. Berry, *J. Chem. Phys.*, 32 (1969) 933.
- 5 P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E.A. Tsohis und I. Ugi, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 687.
- 6 D. Hellwinkel, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3642.
- 7 D. Hellwinkel, *Chimia*, 22 (1968) 488.
- 8 D. Hellwinkel und H.J. Wilfinger, *Tetrahedron Lett.*, 30 (1969) 3423.
- 9 D. Hellwinkel und B. Knabe, *Phosphorus*, 2 (1972) 129.
- 10 R. Contreras, J.-F. Brazier, Z. Kläbe und R. Wolf, *Phosphorus*, 2 (1972) 67.
- 11 H. Brunner und W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3600.
- 12 H. Brunner und W. Rambold, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 373.
- 13 H. Brunner und W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 770.
- 14 D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 396 (1973) 46.
- 15 D. Walther, *Z. Chem.*, 13 (1973) 107.
- 16 A.A. Frost und R.G. Pearson, *Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1969.
- 17 F.W. Cagle, Jr. und H. Eyring, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5628.
- 18 H.C. Brown, D. Gintis und H. Podall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5376.
- 19 W.A. Herrmann, Dissertation, Universität Regensburg 1973, S. 70.
- 20 E. Ochiai, *J. Org. Chem.*, 18 (1953) 534.
- 21 S. Furukawa, *Pharm. Bull.*, 3 (1955) 413; *Chem. Abstr.*, 50 (1956) 13926.
- 22 S. Furukawa und Y. Kuroiwa, *Pharm. Bull.*, 3 (1955) 232; *Chem. Abstr.*, 50 (1956) 10092.
- 23 M. Henze, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 67 (1934) 750.
- 24 W. Theilacker und H.-G. Winkler, *Chem. Ber.*, 87 (1954) 690.
- 25 T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1954) 690.
- 26 W. Bunge, in: Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. I/2, S. 765, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1959.