

OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

XIX*. OPTISCH AKTIVE CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL-MOLYBDÄN-DERIVATE DER SCHIFFSCHEN BASE VON PYRROL-CARBALDEHYD(2) MIT *S*-(-)- α -METHYLBENZYLAMIN

HENRI BRUNNER und WOLFGANG A. HERRMANN

Fachbereich Chemie der Universität Regensburg (Deutschland)

(Eingegangen den 11 April 1973)

SUMMARY

$C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ reacts with the sodium salt II of the Schiff base I derived from pyrrol carbaldehyde(2) and *S*-(-)- α -methylbenzylamine with the formation of the neutral diastereoisomeric complexes IIIa and IIIb of tetragonal pyramidal structure. The properties and spectra of IIIa and IIIb are described and it is shown that the diastereoisomers can be separated by chromatography and fractional crystallisation. IIIa and IIIb are configurationally stable at room temperature and at higher temperatures they isomerise. The epimerisation of IIIa and IIIb, measured polarimetrically in the temperature range between 85.0 and 95.0°C in toluene and dimethylformamide, follows a first order rate law and probably represents a regular pentatopic skeletal rearrangement.

ZUSAMMENFASSUNG

$C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ reagiert mit dem Natriumsalz II der Schiffschenschen Base I aus Pyrrol-carbaldehyd(2) und *S*-(-)- α -Methylbenzylamin unter Bildung der diastereomeren Neutralkomplexe IIIa und IIIb tetragonal-pyramidaler Struktur, deren Eigenschaften und Spektren beschrieben werden. Die Diastereomeren können durch Chromatographie und fraktionierte Kristallisation getrennt werden. IIIa und IIIb sind bei Raumtemperatur konfigurationsstabil. Bei höheren Temperaturen wandeln sie sich ineinander um. Die in Toluol sowie Dimethylformamid im Temperaturbereich zwischen 85.0 und 95.0°C polarimetrisch vermessene Epimerisierung von IIIa und IIIb folgt einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung und stellt vermutlich eine reguläre pentatopale Gerüstumlagerung dar.

EINLEITUNG

Die Umsetzung von $C_5H_5M(CO)_3Cl$ ($M = Mo, W$) mit Schiffschenschen Basen des

* XVIII Mitteilung siehe Ref 1

Pyridin-carbaldehyds(2) L_1L_2 führt unter Eliminierung von Kohlenmonoxid und Verdrängung von Chlorid zu den Salzen $[C_5H_5M(CO)_2L_1L_2]Cl$. Die komplexen Kationen tetragonal-pyramidaler Struktur enthalten ein Asymmetriezentrum am Metallatom. Mit *S*-(-)- α -Methylbenzylamin als Aminkomponente der Schiffschen Base gelangt man zu diastereomeren Paaren, die durch fraktionierte Kristallisation voneinander getrennt werden können^{2,3}. Die optisch aktiven Komplexe sind im festen Zustand und bei Raumtemperatur auch in Lösung konfigurationsstabil. Bei höheren Temperaturen tritt Epimerisierung ein. Im Temperaturbereich zwischen 55.0 und 95 °C durchgeführte kinetische Messungen zeigten, dass der Drehwertsabfall der diastereomeren Verbindungen einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung folgt⁴. Ligandenaustauschversuche, Lösungsmittelunabhängigkeit und Aktivierungsparameter weisen auf einen intramolekularen Epimerisierungsmechanismus hin⁴, der entweder nach dem Modell einer Berry-Pseudorotation⁵ oder nach dem Konzept eines Turnstile-Prozesses⁶ ablaufen könnte.

Als unsymmetrische zweizählige Chelatliganden L_1L_2 wurden in den Komplexen $[C_5H_5M(CO)_2L_1L_2]X$ bisher nur die Schiffschen Basen des Pyridin-carbaldehyds(2) verwendet²⁻⁴. Es erschien nun naheliegend, auch die analogen Verbindungen mit den 2-Azomethin-Derivaten der Fünfring-Heterocyclen Pyrrol, Furan und Thiophen darzustellen und ihre Trennbarkeit und Konfigurationsstabilität zu untersuchen.

DARSTELLUNG UND DIASTEREOMERENTRENNUNG VON IIIa UND IIIb

Die Schiffsche Base I des Pyrrol-carbaldehyds(2) mit *S*-(-)- α -Methylbenzylamin und Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonylchlorid reagieren weder thermisch in siedendem Benzol noch photochemisch in Benzol bei Raumtemperatur miteinander. Entfernt man jedoch das Proton vom Pyrrolstickstoffatom der Schiffschen Base I mithilfe von Natriumhydrid in Äther nach Gleichung 1, so erhält man die Natrium-Verbindung II, deren basisches Anion $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ schon bei Raumtemperatur unter CO-Entwicklung angreift (Gl. 2). Neben den diastereomeren Komplexen IIIa und IIIb entstehen bei dieser Reaktion ausser unlöslichen Zersetzungsprodukten auch beträchtliche Mengen der dimeren Verbindung $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$.

Die diamagnetischen Neutralkomplexe IIIa und IIIb lösen sich in Benzol und Aceton. Die Lösungen müssen unter Ausschluss von Luftsauerstoff gehandhabt werden. Wie die ¹H-NMR-Spektren zeigen, verhalten sich die Löslichkeiten von IIIa bzw. IIIb in Aceton wie etwa 1/5.

Die Auftrennung des Diastereomerengemisches IIIa/IIIb in seine beiden Komponenten erfolgte durch wiederholte Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol sowie durch fraktionierte Kristallisation. Das bei 579 nm (-)-drehende Diastereomere IIIb wandert dabei der (+)-drehenden Verbindung IIIa voraus. Das schwerer lösliche Isomere IIIa wird anschliessend durch Umkristallisation aus Aceton/Äther (3/1) vom Rest des leichter löslichen Diastereomeren IIIb befreit. Tab. 1 enthält die spezifischen Drehwerte der optisch reinen Komplexe IIIa und IIIb. Die Schiffschen Basen von Furan- und Thiophen-carbaldehyd(2) mit *S*-(-)- α -Methylbenzylamin reagieren in siedendem Benzol nicht mit $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$. Bei Bestrahlung der Ansätze war nur die Bildung von $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$ zu beobachten.

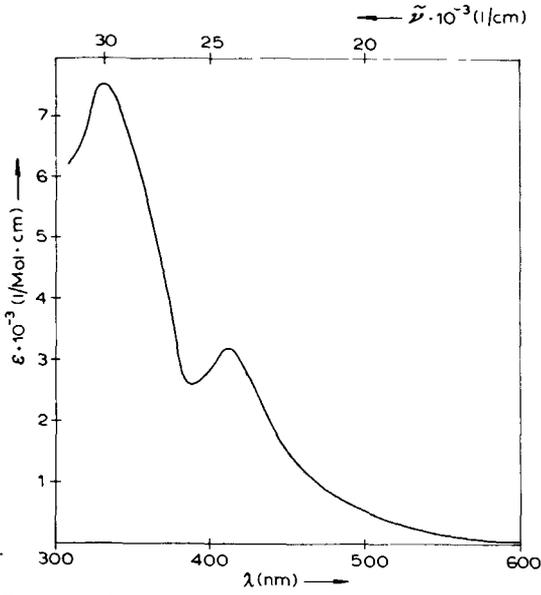


Fig 1 UV-Spektrum einer ca $3 \cdot 10^{-4}$ molaren Lösung von IIIa in Aceton

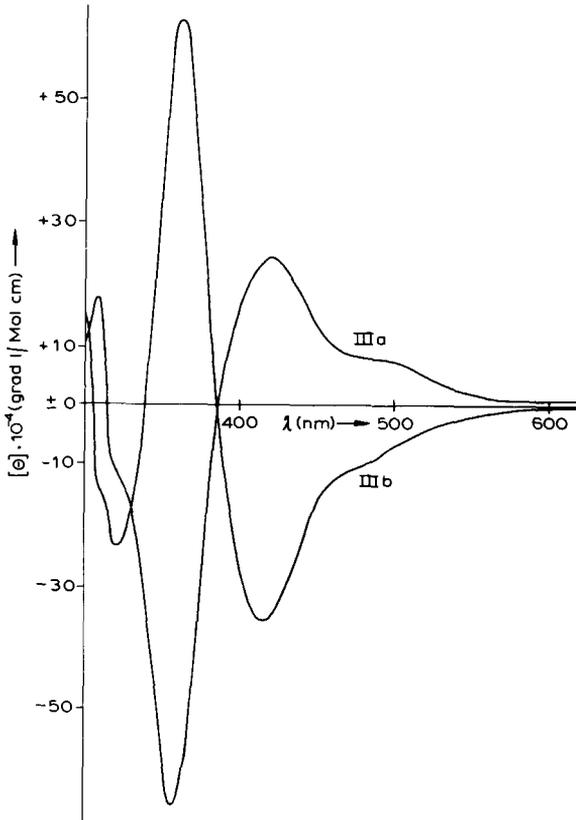


Fig 2 CD-Spektren ca $3 \cdot 10^{-3}$ molarer Lösungen von IIIa und IIIb in Aceton

Spektren der Komplexe IIIa und IIIb ist das Signal des tertiären H-Atoms um etwa 1 ppm gegenüber seiner Lage in der Schiffbase I nach tieferem Feld verschoben.

Die Aufnahme eines Spektrums von IIIb bei 250 Hz Sweepweite gestattete die Ermittlung der Kopplungskonstanten zwischen den Protonen des Pyrrol-Systems zu $J_{3,4}$ 3.75 Hz, $J_{3,5}$ 1.40 Hz sowie $J_{4,5}$ 1.75 Hz. Das Aufspaltungsmuster ist dem des Pyrrol-carbaldehyds(2) sehr ähnlich^{7,8}. Die Zuordnung der Signale in den Komplexen IIIa und IIIb zu H^3 , H^4 bzw. H^5 erfolgte daher wie im Falle des Pyrrol-carbaldehyds(2). Eine für Pyrrol-carbaldehyd(2) beobachtete Kopplung zwischen dem Aldehyd-Proton H^a und dem Pyrrol-Wasserstoffatom H^5 konnten wir allerdings weder an der Schiffischen Base noch an ihren Komplexen feststellen. Das Azomethin-Proton erscheint in den Spektren von I, IIIa und IIIb als Singulett (Tab. 2).

Die Infrarot-Spektren der Komplexe IIIa und IIIb können miteinander nahezu vollständig zur Deckung gebracht werden.

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN VON I, IIIa UND IIIb IN ACETON-*d*₆: τ-WERTE^a, MULTIPLIZITÄTEN^b, INTENSITÄTEN^c UND KOPPLUNGSKONSTANTEN

| Verbindung | τ(C ₅ H ₅) | τ(CH ₃) | τ(CH) | τ(C ₆ H ₅) | τ(H ^a) | τ(H ¹) τ(N-H) | τ(H ³) | τ(H ⁴) | τ(H ⁵) |
|-------------------|-----------------------------------|--|----------------------|-----------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| I | | ² 8 53(3) $J_{CH_3, H}$ 6.5 Hz | ⁴ 5.55(1) | ^m 2 7 | ¹ 1.82(1) | ^b -0 5(1) | ⁴ 3 52(1) | ⁴ 3 78(1) | ^m 3 17(1) |
| IIIa ^d | ¹ 4.46(5) | ² 8 18(3) $J_{CH_3, H}$ 7.0 Hz | ^e | ^m 2 63 | ¹ 1 92(1) | | ⁴ 3.12(1) | ⁴ 3.72(1) | ^e |
| IIIb ^d | ¹ 4 78(5) | ² 8 21(3) $J_{CH_3, H}$ 7.0 Hz | ^e | ^m 2 54 | ¹ 1 78(1) | | ⁴ 3 11(1) | ⁴ 3 74(1) | ^m 2.7(1) |

^a In ppm gegen *t*-TMS als Standard

^b Hochgestellte Ziffern von den τ-Werten; m = Multiplett, b = breite Signalform.

^c Zahlenwerte in Klammern

^d Gerät VARIAN-XL-100, 50 mg/ml.

^e Wegen Überlagerung durch andere Signale nicht exakt zu ermitteln.

TABELLE 3

MASSENSPEKTREN VON IIIb^a

| <i>m/e</i> ^b | Rel Int (%) ^c | Zuordnung ^d |
|-------------------------|--------------------------|--|
| 416 | 38 | [M] ⁺ |
| 388 | 13 | [M - CO] ⁺ |
| 360 | 100 | [M - 2 CO] ⁺ |
| 312 | 28 | [M - C ₆ H ₅ - CH=CH ₂] ⁺ |
| 198 | 3 | [L-H] ⁺ |
| 183 | 3 | [(L-H) - CH ₃] ⁺ |
| 91 | 5 | [C ₄ H ₃ N - C≡N] ⁺ |

^a Gerät ATLAS CH 5; Direkteinlass, nominale Elektronenenergie *P* = 70 eV; 105°C/flash

^b Bzgl ⁹⁸Mo

^c Bzgl Gesamt-Molybdän

^d [M]⁺ = Molekül-Ion; [L]⁺ = Liganden-Ion.

In den KBr-Spektren von IIIa und IIIb treten die $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungen bei 1953, 1943, 1840 und 1837 cm^{-1} auf. Die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Frequenzen liegen in den Komplexen IIIa und IIIb bei 1574 cm^{-1} und in der Schiffischen Base I bei 1630 cm^{-1} 2,3,9.

Im Massenspektrum von IIIb ist neben dem intensiven Molekülpeak bei m/e 416 die stufenweise Abspaltung der beiden Carbonylgruppen vom Zentralmetall zu erkennen. Weitere charakteristische Bruchstücke sind in Tab. 3 aufgeführt.

Kinetik und Mechanismus der Epimerisierung

Im festen Zustand und bei Raumtemperatur auch in Lösung sind die Komplexe IIIa und IIIb konfigurationsstabil. Bei höheren Temperaturen dagegen wandeln sie sich in Lösung ineinander um. Geht man dabei von den optisch reinen Verbindungen IIIa bzw. IIIb aus, so ist die Konfigurationsänderung am Molybdänatom mit einem Drehwertsabfall verbunden. Diese Abnahme der Drehwerte wurde in Abhängigkeit von der Temperatur bei 579 nm in Dimethylformamid und Toluol polarimetrisch verfolgt. In Fig. 3 ist die Epimerisierung von IIIa und IIIb bei 90,0°C in Dimethylformamid dargestellt.

Die Geschwindigkeitskonstanten k für die Annäherung an das Epimerisierungs-gleichgewicht IIIa \rightleftharpoons IIIb werden aus dem Diagramm $\log |([\alpha_t] - [\alpha_\infty])|$ gegen

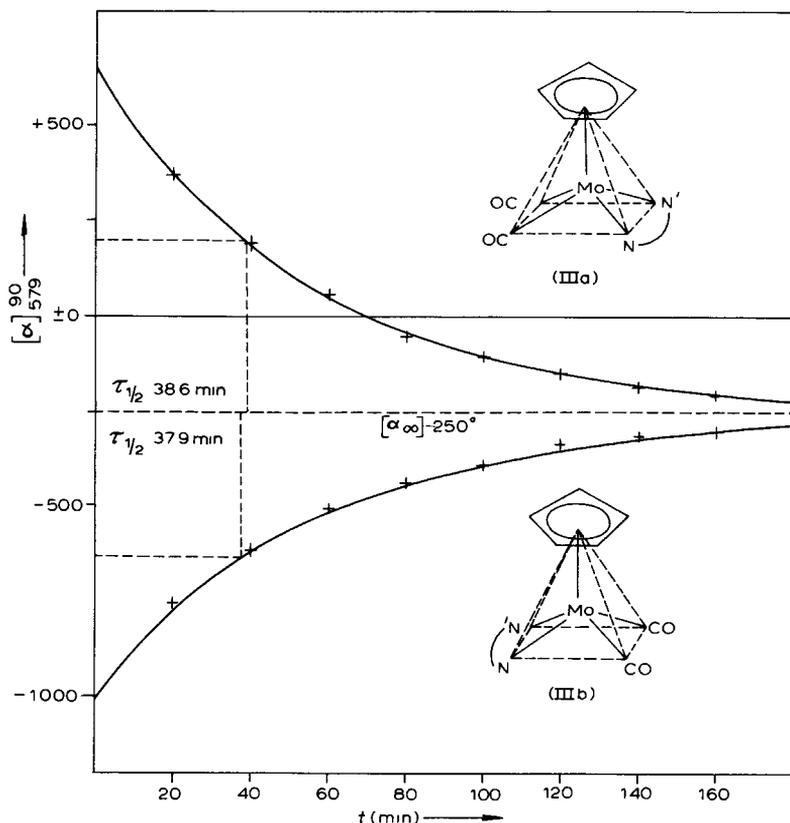


Fig 3 Epimerisierung der Komplexe IIIa und IIIb bei 90,0°C in Dimethylformamid

TABELLE 4

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k , $k_{(+)}$ bzw. $k_{(-)}$ (1/s), SPEZIFISCHE GLEICHGEWICHTSDREHWERTE $[\alpha_{\infty}]$ ($^{\circ}$), GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN K UND AKTIVIERUNGSPARAMETER ΔS^{\ddagger} (cal/grad mol), ΔG^{\ddagger} (kcal/mol) SOWIE ΔH^{\ddagger} (kcal/mol) FÜR DIE EPIMERISIERUNG DER KOMPLEXE IIIa bzw. IIIb IN DIMETHYLFORMAMID^a UND TOLUOL^b

| $t(^{\circ}\text{C})$ | Dimethylformamid | | | | | | Toluol | | | |
|-------------------------|------------------|---------------------------|-------|----------------------|----------------------|----------------|---------------------------|-------|----------------------|----------------------|
| | IIIa, IIIb | | | IIIa | IIIb | IIIa, IIIb | | | IIIa | IIIb |
| | $k \cdot 10^4$ | $[\alpha_{\infty}]_{579}$ | K | $k_{(+)} \cdot 10^4$ | $k_{(-)} \cdot 10^4$ | $k \cdot 10^4$ | $[\alpha_{\infty}]_{579}$ | K | $k_{(+)} \cdot 10^4$ | $k_{(-)} \cdot 10^4$ |
| 85 0 | 2 01 | -245 | 1 106 | 1 06 | 0 95 | 2 00 | -335 | 1 119 | 1 06 | 0 94 |
| 87 5 | 2 43 | -250 | 1 119 | 1 28 | 1 15 | 2 57 | -340 | 1 132 | 1 36 | 1 21 |
| 90 0 | 2 99 | -250 | 1 119 | 1 58 | 1 41 | 3 36 | -340 | 1 132 | 1 78 | 1 58 |
| 92 5 | 3 83 | -250 | 1 129 | 2 02 | 1 81 | 3 90 | -360 | 1 187 | 2 12 | 1 78 |
| 95 0 | 4 78 | -255 | 1 132 | 2 54 | 2 24 | 4 87 | -370 | 1 216 | 2 67 | 2 20 |
| | | | | IIIa | IIIb | | | | IIIa | IIIb |
| $\Delta S^{\ddagger c}$ | | | | -15 5 | -15.7 | | | | -17 4 | -17 7 |
| $\Delta G^{\ddagger c}$ | | | | $27 7 \pm 0 65$ | $27 8 \pm 0 65$ | | | | $27 6 \pm 0 85$ | $27 7 \pm 0 85$ |
| $\Delta H^{\ddagger c}$ | | | | $22 1 \pm 0 65$ | $22 1 \pm 0 65$ | | | | $21 3 \pm 0 85$ | $21 3 \pm 0 85$ |

^a Anfangsdrehwerte $[\alpha]_{579} + 645^{\circ}$, $[\alpha]_{579} - 1050^{\circ}$ ^b Anfangsdrehwerte $[\alpha]_{579} + 560^{\circ}$; $[\alpha]_{579} - 1135^{\circ}$
^c Berechnet für $t \ 90^{\circ}\text{C}$

die Zeit t ermittelt. Dabei erhält man dieselben Geschwindigkeitskonstanten k , gleichgültig ob man von IIIa oder IIIb ausgeht. Die Halbwertszeit für die Annäherung an das Epimerisierungsgleichgewicht bei 90°C ist für die neutralen Pyrrol-Derivate IIIa und IIIb mit 38.3 Minuten wesentlich grösser als für die ionischen Pyridin-Derivate mit 5.7 Minuten⁴.

Bei Variation der Konzentrationen von IIIb um eine Zehnerpotenz bleiben die Geschwindigkeitskonstanten k unverändert. Die Epimerisierung folgt also einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Auch durch Zusätze von Triphenylphosphin bzw. der freien Schiffschen Base I in den Molverhältnissen Komplex/Ligand = 1/1 und 1/10 werden die Geschwindigkeitskonstanten k nicht beeinflusst.

Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k für die Annäherung an das Gleichgewicht IIIa \rightleftharpoons IIIb setzen sich aus der Summe von $k_{(+)}$ und $k_{(-)}$ für die Umwandlung der Diastereomeren IIIa und IIIb ineinander zusammen. Die Aufteilung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k in ihre Anteile $k_{(+)}$ und $k_{(-)}$ erfolgt mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten K nach dem in einer früheren Arbeit mitgeteilten Ansatz⁴. Die Werte von k , $k_{(+)}$ bzw. $k_{(-)}$, die spezifischen Enddrehwerte $[\alpha_{\infty}]_{579}$ sowie die Gleichgewichtskonstanten K sind mit den Aktivierungsparametern ΔS^{\ddagger} , ΔG^{\ddagger} und ΔH^{\ddagger} in Tab. 4 zusammengestellt.

Die Figur 4 zeigt, dass auch die Geschwindigkeitskonstanten $k_{(+)}$ und $k_{(-)}$ für die in ihren Polaritätsparametern¹⁰ verschiedenen Lösungsmittel Dimethylformamid und Toluol annähernd übereinstimmen. Diese Befunde sprechen dafür, dass die Epimerisierung von IIIa bzw. IIIb eine reguläre pentatopale Gerüstumlagerung darstellt.

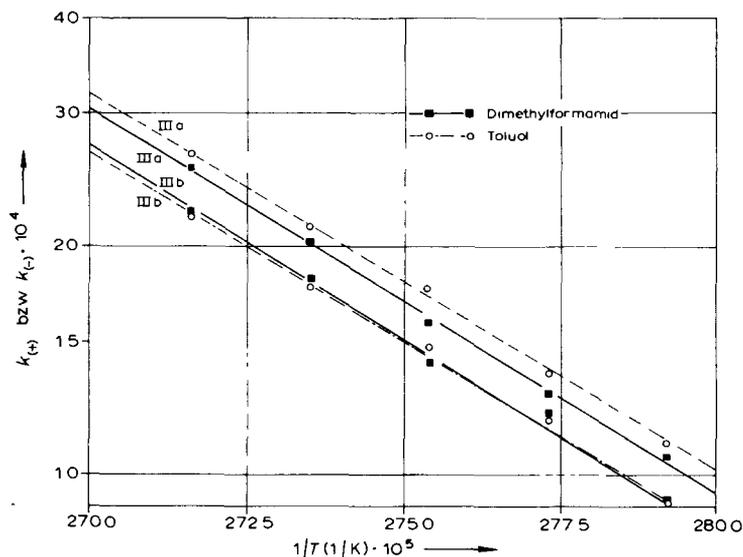


Fig 4 $k_{(+)}$ bzw $k_{(-)}/(1/T)$ -Diagram der Komplexe IIIa und IIIb für Dimethylformamid und Toluol.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Arbeiten, ausgenommen die Darstellung der Schiffschen Base I, wurden in Stickstoffatmosphäre unter Verwendung absolutierter Lösungsmittel durchgeführt.

1. Darstellung von I

9.51 g (0.1 mol) Pyrrol-carbaldehyd(2) und 12.7 ml (0.1 mol) *S*-(-)- α -Methylbenzylamin werden in 250 ml siedendem Toluol am Wasserabscheider umgesetzt, bis das entstehende Wasser restlos entfernt ist. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird das zurückbleibende zähe honiggelbe Öl im Hochvakuum destilliert. Kp. $115\text{--}116^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-4}$ mm. Ausbeute quantitativ. Spezifische Drehwerte (Aceton; 17 g/100 ml): $[\alpha]_D^{25}$: $+178^\circ$; $[\alpha]_{579}^{25}$: $+188^\circ$; $[\alpha]_{546}^{25}$: $+223^\circ$. (Gef.: C, 78.83; H, 6.96; N, 14.31; Mol.-Gew. (osmometrisch in CHCl_3), 204. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$ ber.: C, 78.75; H, 7.12; N, 14.13%; Mol.-Gew., 198.3.)

2. Darstellung von II

In eine Lösung von 2.18 g (11 mmol) der Schiffschen Base I in 300 ml absolutem Äther werden unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit bei Raumtemperatur insgesamt 265 mg (11 mmol) Natriumhydrid in 50-mg-Portionen eingetragen. Vor jeder weiteren Zugabe wartet man so lange, bis die zunächst stürmische Wasserstoffentwicklung beendet ist. Anschliessend wird 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration durch eine mit Filterflocken belegte G-4-Fritte zieht man das Lösungsmittel ab. Das Natriumsalz II stellt ein weisses, hygroscopisches Pulver dar. Ausbeute 2.21 g (91% d. Th.).

3. Darstellung und Diastereomerentrennung von IIIa und IIIb

2.81 g (10 mmol) Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonyl-chlorid¹¹ und 2.21 g

(10 mmol) II werden in 300 ml Äther gelöst und 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels versetzt man das zurückbleibende Öl mit 30 ml Benzol und filtriert die Suspension durch eine G-4-Fritte. Der Filterrückstand besteht aus entstandenem Natriumchlorid, unumgesetztem II und unlöslichen Zersetzungsprodukten. Die tiefrote Lösung engt man auf etwa ein Drittel ihres Volumens ein und gibt sie auf eine mit Kieselgel*/Benzol beschickte wassergekühlte Chromatographiesäule auf (l 110 cm; \varnothing 2.8 cm). Bei Elution mit Benzol wandern zwei deutlich voneinander getrennte Zonen, während die Zersetzungsprodukte am Säulenansatz zurückbleiben.

Aus der ersten Zone gewinnt man 295 mg einer karminroten, optisch inaktiven Substanz, die sich bei 214–217°C zersetzt. Ihr IR-Spektrum (KBr) weist im Carbonylbereich drei intensive Banden bei 1950, 1920 und 1890 cm^{-1} auf. Diese Daten sowie die Elementaranalyse weisen die Verbindung als $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ ^{12,13} aus (Ausbeute 12% d. Th.).

Die zweite Zone besteht aus einer konzentriert wandernden, tiefroten Fraktion, der sich eine langgezogene, orangegelbe Zone anschliesst. Der 1. Teil der zweiten Zone enthält das bei 579 nm (–)-drehende Diastereomere IIIb in starker Anreicherung: $[\alpha]_{579}^{25} -860^\circ$ (Aceton); laut ¹H-NMR-Spektrum liegen daneben noch ca. 10% des (+)-drehenden Diastereomeren IIIa vor. Mischschmp. 96–98°C.

Die Reingewinnung der bei 579 nm (–)-drehenden Verbindung IIIb gelingt durch nochmalige Säulenchromatographie an Kieselgel (l 110 cm; \varnothing 1.8 cm) mit Benzol als Laufmittel. Dabei wird die Frontzone aufgefangen. Nach Abziehen des Lösungsmittels, mehrmaligem Behandeln des Rückstandes mit Äther und Trocknen im Hochvakuum bei 40°C erhält man das optisch reine, bei 579 nm (–)-drehende Diastereomere IIIb als mikrokristalline, orangefarbene Verbindung von Schmp. 101°C. Ausbeute 665 mg (16% d. Th.). UV (Aceton): ν_1 414 nm (ϵ_1 2790); ν_2 337 (c_2 7010). (Gef.: C, 58.36; H, 4.38; N, 6.76; Mol.-Gew. (osmometrisch in Benzol), 413. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Mo}$ ber.: C, 57.98; H, 4.38; N, 6.76%; Mol.-Gew., 414.3).

Zur Reingewinnung des schwerer löslichen, bei 579 nm (+)-drehenden Diastereomeren IIIa chromatographiert man die gesammelten Fraktionen der sich an die Zone von IIIb anschliessenden orangegelben Zone an einer mit Kieselgel/Benzol beschickten Chromatographiesäule (l 110 cm; \varnothing 1.8 cm), wobei die an der Front laufende kurze, hellrote Zone verworfen wird. Das nach Abziehen des Lösungsmittels anfallende hellorange Pulver von IIIa wird aus einem Aceton/Äther-Gemisch (3/1) durch langsames Abkühlen auf –35°C umkristallisiert. Die tiefroten, rautenförmigen Kristalle, die aufgrund ihres ¹H-NMR-Spektrums reines IIIa darstellen, beginnen sich ab etwa 178°C zu zersetzen und schmelzen bei 195–198°C unter vollständiger Zersetzung. Ausbeute 495 mg (12% d. Th.). UV (Aceton): ν_1 415 nm (ϵ_1 3070); ν_2 329 nm (ϵ_2 7400). (Gef.: C, 58.21; H, 4.62; N, 6.81; Mol.-Gew. (osmometrisch in Benzol), 418. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Mo}$ ber.: C, 57.98; H, 4.38; N, 6.76%; Mol.-Gew., 414.3.)

4. Durchführung der kinetischen Messungen

Die polarimetrischen Messungen wurden in nachgetrockneten stickstoffgesättigten UVASOLEN der Firma E. Merck, Darmstadt, unter Ausschluss von Luftsauerstoff mit einem Polarimeter 141 M der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

* Kieselgel 60 der Fa E Merck, Darmstadt (Korngrösse 0 063–0 200 mm)

Die Aufzeichnung der kinetischen Kurven erfolgte mit einem angeschlossenen Kompensationsschreiber Perkin-Elmer 165 bei einer Eingangsspannung von 2 mV. Die gemessenen maximalen Drehwinkel (Anfangsdrehwerte) betragen annähernd 0.5° bei einer Polarimetergenauigkeit von $\pm 0.002^\circ$. Alle Messungen wurden in Quarzküvetten der Schichtdicke 1 cm durchgeführt, die mit Hilfe eines Haake-Thermostaten Modell R 20 (Wasserfüllung) auf konstanter Temperatur gehalten wurden ($|\Delta t| 0.05^\circ \text{C}$). Die Abnahme der spezifischen Drehwerte wurde im Temperaturintervall $85.0\text{--}95.0^\circ \text{C}$ in Schritten von 2.5°C bei 579 nm verfolgt. Die optimalen Konzentrationen betragen für Toluol 4.5 mg/ml und für Dimethylformamid 5.0 mg/ml.

DANK

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie finanziell unterstützt. Herrn Prof. Dr. V. Freise danken wir für die Überlassung eines Ausgleichsrechnungsprogramms.

LITERATUR

- 1 H Brunner und W Rambold, *J Organometal Chem*, 60 (1973) 351
- 2 H. Brunner und W A Herrmann, *Angew. Chem*, 84 (1972) 442, *Angew Chem, Int. Ed Engl*, 11 (1972) 418
- 3 H Brunner und W A Herrmann, *Chem Ber*, 105 (1972) 3600
- 4 H Brunner und W. A Herrmann, *Chem Ber*, 106 (1973) 632
- 5 R S Berry, *J Chem Phys*, 32 (1960) 933
- 6 P Gillespie, P Hoffmann, H Klusacek, D Marquarding, S Pfohl, F Ramirez, E A Tsolis und I Ugi, *Angew Chem*, 83 (1971) 691, *Angew Chem, Int Ed Engl.*, 10 (1971) 687
- 7 S Gronowitz, A-B Hornfeldt, B Gestblom und R A Hoffmann, *Ark Kemi*, 18 (1961) 133
- 8 R J Abraham und H J Bernstein, *Canad J Chem*, 38 (1961) 905
- 9 D. Walther, *Z Anorg Allg Chem.*, 396 (1973) 46.
- 10 Ch Reichardt, *Angew Chem*, 77 (1965) 30; *Angew Chem, Int Ed Engl*, 4 (1965) 29.
- 11 C. E Coffey, *J Inorg Nucl Chem*, 25 (1963) 179
- 12 G Wilkinson, *J Amer Chem Soc*, 76 (1954) 209.
- 13 T S Piper und G Wilkinson, *J Inorg Nucl Chem.*, 3 (1956) 104