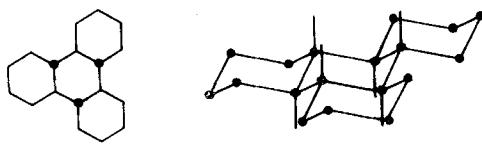


finition des „asymmetrischen C-Atoms“ die vier Substituenten entweder selbst verschieden sein oder mindestens in ihrer Beziehung zum betrachteten Atom (z. B. exo oder endo) [19].

Die vorstehende Diskussion ist auch für die analogen cyclischen Verbindungen in Abbildung 6 gültig. Wie schon erwähnt, ist die Chemie derartiger homo- oder heterocyclischer Verbindungen aber noch wenig erforscht. Daher haben wir eine dieser Modellverbindungen synthetisiert, das trans-anti-trans-anti-trans-Isomere des Perhydrotriphenylens [20]. Es ist eine kristalline, bei 128 °C schmelzende Verbindung; ihre konfigurative und konformativ Struktur ist in Abbildung 8



A 422.8

Abb. 8. Struktur- und Konformationsformeln des (R)-trans-anti-trans-anti-trans-Perhydrotriphenylens.

wiedergegeben. Trotz der hohen Symmetrie (eine dreizählige und drei zweizählige Achsen) hat die Verbindung keine Drehspiegelachsen und existiert daher in zwei enantiomorphen Formen; eine ist in Abbildung 8

[20] M. Farina, Tetrahedron Letters 1963, 2097.

wiedergegeben. Die Symmetrieeigenschaften der tertiären Atome sind analog jenen im Polybenzofuran, für welches Perhydrotriphenylens das beste momentan verfügbare Modell ist. Wenn man die kürzlich vorgeschlagene Regel „endo kommt vor exo“ [19, 21] in Erweiterung der Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur [22] hier anwendet, so haben die sechs asymmetrischen Atome des Isomeren in Abbildung 8 alle die absolute Konfiguration R.

6. Folgerungen

Schon aus den in diesem Beitrag skizzierten Ergebnissen der Analogsetzung cyclischer und polymerer Verbindungen erweist sich die grundlegende Einheit klassisch-organischer und makromolekularer Stereochemie. Frühere Mißverständnisse lassen sich unserer Meinung nach leicht beseitigen, wenn man ein cyclisches Modell annimmt, nicht aber durch Extrapolation versucht, die konfigurativen Eigenschaften der makromolekularen Verbindungen von niedermolekularen linearen abzuleiten.

Eingegangen am 3. August 1964 [A 422]
Übersetzt von Dr. W. Jung, Heidelberg

[21] M. Farina u. G. Bressan, Makromolekulare Chem. 61, 79 (1963).

[22] R. S. Cahn, C. K. Ingold u. V. Prelog, Experientia 12, 81 (1956).

Reaktionen der Metall-acetylacetonate

VON PROF. DR. J. P. COLLMAN

CHEMISTRY DEPARTMENT, UNIVERSITY OF NORTH CAROLINA,
CHAPEL HILL, NORTH CAROLINA (USA)

Gewisse Metall-acetylacetonate reagieren in der für aromatische Systeme charakteristischen Weise. Besonders auffallend sind elektrophile Substitutionen und die Bildung eines stabilen Diazonium-fluoroborats. Unsymmetrisch substituierte Chelate wurden durch schrittweise Substitution trifunktioneller Komplexe dargestellt. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften solcher Komplexe mit verschiedenartigen Ringen sprechen für die Übertragung intramolekular-interanularer elektronischer Effekte über das Metall-Ion.

I. Einleitung

Obwohl die physikalischen Eigenschaften von Metall-acetylacetonaten seit langem intensiv untersucht werden, hat man der chemischen Reaktionsfähigkeit dieser heterocyclischen Ringsysteme bis vor kurzem nur geringe Aufmerksamkeit geschenkt. 1925 berichtete Reihlen über die Bromierung von Chrom(III)-acetylacetonat und ordnete dem Bromierungsprodukt die korrekte Struktur zu [1]. Als wir 1958 unsere Arbeiten begannen,

[1] H. Reihlen, R. Illig u. R. Wittig, Ber. dtsch. Chem. Ges. 58 B, 12 (1925).

beschrieben Djordjeri, Lewis und Nyholm die Nitrierung von Kupfer(II)-acetylacetonat mit N_2O_4 [2]. Seitdem hat sich die Chemie der Metall-acetylacetonate rasch entwickelt [3]. Der vorliegende Bericht gibt einen Überblick über unsere Arbeiten auf diesem Gebiet.

Um nun die Zersetzung der säureempfindlichen Chelate möglichst gering zu halten, haben sich unsere Un-

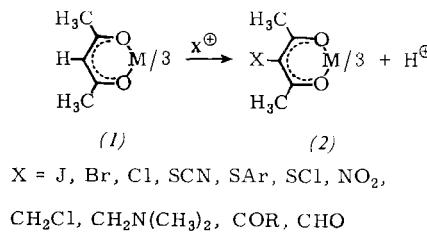
[2] L. Djordjeri, J. Lewis u. R. S. Nyholm, Chem. and Ind. 1959, 122.

[3] J. P. Collman, Advances Chem. Ser. No. 37, 78 (1963).

tersuchungen weitgehend auf die relativ inerten Tris-acetylacetone von Chrom(III), Kobalt(III) und Rhodium(III) (1) beschränkt. Diese Metalle verleihen ihren Chelaten individuelle Unterschiede, so daß sich bestimmte Reaktionen oder physikalische Eigenschaften in einem Falle bequemer untersuchen lassen als im anderen. So ist das Rhodium(III)-Chelat gegen Säuren, Basen oder thermische Behandlung bei weitem am stabilsten. Andererseits sind die Chrom(III)- und Kobalt(III)-Chelatringe gegen elektrophile Reagentien sehr viel reaktionsfähiger als der Rhodium(III)-Komplex. Fast alle Reduktionsmittel zerstören die Kobalt(III)-Komplexe rasch, indem sie zu labilen Kobalt(II)-Spezies führen. Reduktionsmittel wie NaBH_4 oder B_2H_6 reduzieren Rhodium(III) in solchen Chelaten rasch zu Rhodium-Metall; katalytisch oder mit anderen chemischen Reduktionsmitteln hingegen wird das komplexbgebundene Rhodium(III) nicht reduziert. Im Gegensatz hierzu ist Chrom(III)-acetylacetonat gegen Reduktionsmittel – bis auf die allerstärksten – inert. Die d^6 -Komplexe von Rhodium(III) und Kobalt(III) sind diamagnetisch und lassen sich so NMR-spektroskopisch untersuchen; die d^3 -Komplexe von Chrom(III) hingegen sind stark paramagnetisch.

II. Elektrophile Substitution am Chelatring

Das zentrale Wasserstoffatom der Chelatringe (1) läßt sich – unter offensichtlich elektrophilen Bedingungen – substituieren zu (2). Wegen der Säureempfindlichkeit der Komplexe muß man selektive Reagentien anwenden, um eine Zersetzung der Chelatringe möglichst gering zu halten. Bisher gelangen die Halogenierung [4, 5], Thiocyanierung [6, 7], Arylsulfonylierung [7], Chlorsulfonylierung [6, 7], Nitrierung [8], Acylierung [7], Formylierung [8], Chlormethylierung und Dimethylaminomethylierung [9].

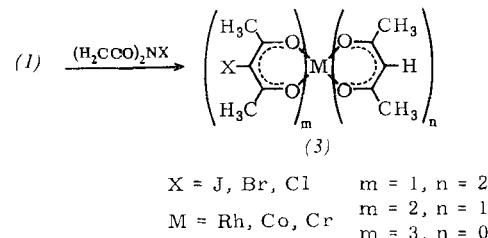


Hält man die Konzentration des elektrophilen Reagens klein, so bilden sich wegen des trifunktionellen Charakters dieser Tris-acetylacetone mono-, di- und trisubstituierte Chelate. Außerdem vermag der eintretende Substituent die noch unsubstituierten Ringe zu

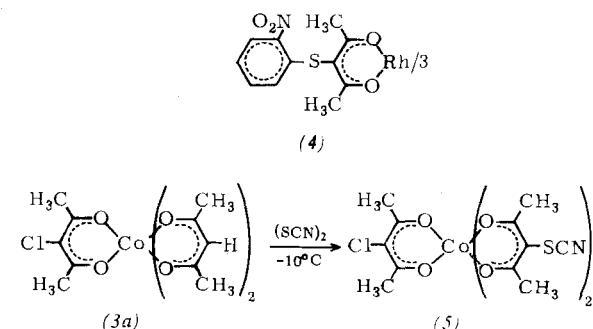
- [4] R. W. Kluiber, J. Amer. chem. Soc. 82, 4839 (1960).
- [5] J. P. Collman, R. A. Moss, H. Maltz u. C. C. Heindel, J. Amer. chem. Soc. 83, 531 (1961).
- [6] R. W. Kluiber, J. Amer. chem. Soc. 83, 3030 (1961).
- [7] J. P. Collman, R. L. Marshall, W. L. Young (III) u. C. T. Sears jr., J. org. Chemistry 28, 1449 (1963).
- [8] J. P. Collman, R. L. Marshall, W. L. Young (III) u. S. D. Goldby, Inorg. Chem. 1, 704 (1962).
- [9] R. H. Barker, J. P. Collman u. R. L. Marshall, J. org. Chemistry 29, 3216 (1964).

desaktivieren, so daß die Weitersubstitution zunehmend schwieriger werden kann.

Die Halogenierung der Acetylacetone gelingt am besten mit N-Halogensuccinimiden in heißem Chloroform [4, 5]. Ein Überschuß an Halogenierungsreagens gibt hohe Ausbeuten an trihalogenierten Chelaten, die man als sehr stabile 1:1-Chloroform-Solvate isoliert. Auch durch Chlor, Brom und Jodmonochlorid lassen sich diese Komplexe halogenieren, doch sind die Ausbeuten infolge des Säureabbaus durch freigesetzten Halogenwasserstoff geringer [5]. Die Substitutionsgeschwindigkeit nimmt ab in den Reihen $\text{N-Bromsuccinimid} > \text{N-Chlorsuccinimid} > \text{N-Jodsuccinimid}$ und $\text{Kobalt} \approx \text{Chrom} > \text{Rhodium}$. Ungenügende Mengen an Halogenierungsmitteln führen zu Gemischen unvollständig substituierter Chelate (3), die sich chromatographisch trennen lassen [10].



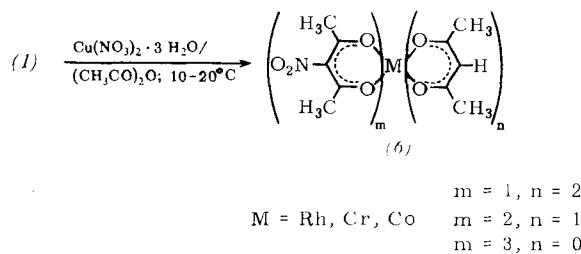
Schwefel läßt sich in den Chelatring durch einige elektrophile Reagentien einführen [6, 7]. Arylsulfonylchloride, Schwefeldichlorid und Dirhodan bilden unter milde Bedingungen trisubstituierte Acetylacetone. Arylsulfid-Chelate wie (4) liefern mit Benzol erstaunlich stabile kristalline 1:1-Solvate. Gemische teilweise substituierter Thiocyanato-Chelate haben sich in unserem Laboratorium nur unter Schwierigkeiten bearbeiten lassen. Unsymmetrisch substituierte schwefelhaltige Komplexe wie (5) stellt man besser von teilweise halogenierten Acetylacetonen (3a) ausgehend dar [11].



Die Nitrierung von Metall-acetylacetonaten läßt sich nicht mit dem üblichen Salpetersäure/Schwefelsäure-Gemisch durchführen, da die Komplexe durch starke Säuren rasch zersetzt werden. Hohe Ausbeuten an nitrierten Chelaten lassen sich mit Lösungen von Kupfer(II)-nitrat-trihydrat in Essigsäureanhydrid erzielen [8, 12]. Mit genügender Reagensmenge bilden sich trinitrierte Chelate. Geringere Mengen Kupfer(II)-nitrat

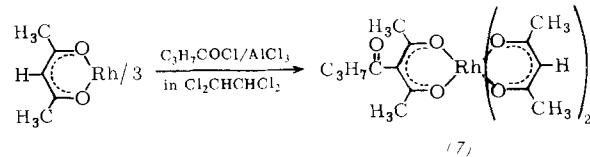
- [10] J. P. Collman, R. L. Marshall u. W. L. Young (III), Chem. and Ind. 1962, 1380.
- [11] J. P. Collman u. W. L. Young (III), unveröffentlicht.
- [12] J. P. Collman u. W. L. Young (III) in: Inorg. Syntheses 7 (1965), im Druck.

führen hingegen zu Gemischen partiell nitrierter Acetylacetonate (6), die sich chromatographisch trennen lassen [13].

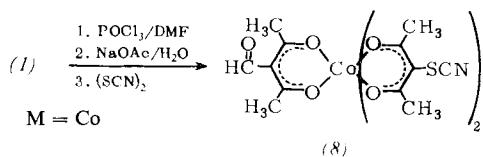


Die Friedel-Crafts-Acylierung der Acetylacetonate lässt sich unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen erreichen [7]. Infolge der intramolekularen Desaktivierung durch Acyl-Substituenten wird die Mehrfachsubstitution zunehmend langsamer, so daß Gemische resultieren.

Chrom(III)-acetylacetonat gibt mono-, di- und triacetylierte Chelate, wenn man Essigsäureanhydrid und $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als Acylierungsmittel verwendet. Kobalt-acetylacetonat liefert unter diesen Bedingungen gleichfalls Gemische, doch wird nur sehr wenig triacetyliertes Chelat gebildet. Der Rhodium-Komplex reagiert unter diesen Bedingungen nicht; doch führen Acetylchlorid und Aluminiumchlorid zu einer Mono- und Diacetylierung der Verbindung (während die Chrom- und Kobalt-Chelate unter diesen Bedingungen zerstört werden). Es zeigt sich also die Reaktivitätsreihe: Chrom > Kobalt > Rhodium. Größere Acylgruppen können in Rhodium(III)-acetylacetonat eingeführt werden, doch verlaufen diese Reaktionen langsamer und weitgehend zu monosubstituierten Produkten (7). Keten oder Acylchlorid/Pyridin-Gemische reagieren mit keinem dieser substituierten Chelate, sondern nur mit unsubstituierten.



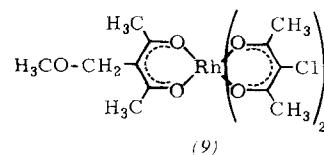
Die Formylierung der Chelate gelang durch die Vilsmeier-Reaktion [8]. Mit POCl_3 in Dimethylformamid erhält man Gemische des mono- und diformylierten Chelats. Die Trisubstitution gelingt beim Kobalt-acetylacetonat unter schärferen Bedingungen. Die weitere Umsetzung an den unsubstituierten Ringen von Mono- und Diacetyl-Derivaten hat zu zahlreichen unsymmetrisch substituierten Chelat-Aldehyden geführt [10,11], z. B. (8).



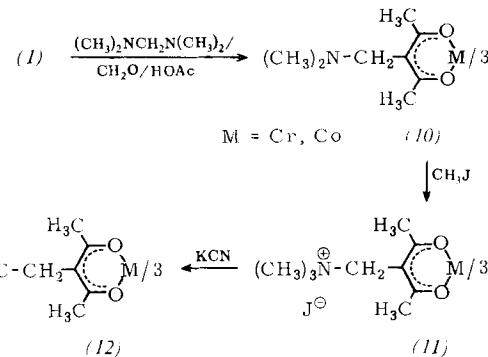
Die Chlormethylierung von Metall-acetylacetonaten ist möglich, doch verläuft die Reaktion kompliziert [9]. Die Umsetzung von unsubstituierten Tris-acetylacetonaten mit Chlormethyl-methyläther und $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ gibt vernetzte Chelat-Polymeren mit Methylen-Brücken. Ähnliche Ergebnisse erhält man mit Essigsäure und Paraformaldehyd [14]. Aus dichloriertem Rhodium-[13] J. P. Collman u. M. Yamada, J. org. Chemistry 28, 3017 (1963).

[14] J. P. Collman u. R. H. Barker, unveröffentlicht.

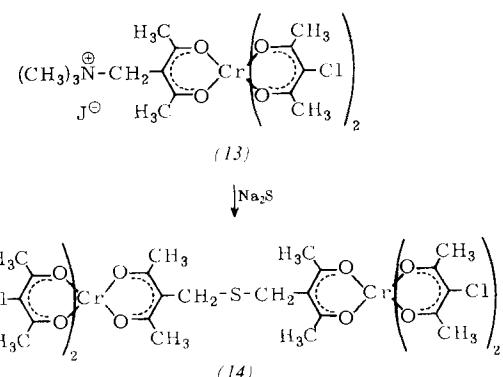
acetylacetonat entsteht intermediär ein nicht isolierbares Chlormethyl-Derivat; doch liefert die Methanolysen den erwarteten unsymmetrischen Äther (9).



Durch eine modifizierte Mannich-Reaktion lassen sich Dimethylaminomethyl-Gruppen in den Acetylacetonat-Ring einführen [9]. Tris-dimethylaminomethyl-Chelate (10) lassen sich außerordentlich schwierig reinigen, da sie in sehr vielen Lösungsmitteln (z. B. von Wasser bis Heptan) gut löslich und außerdem hygroskopisch sind. Die Quaternierung der tertiären Amine (10) gelang mit Methyljodid. Die Reaktion verläuft jedoch unvollständig und liefert kaum brauchbare Gemische. Die weitere Behandlung der unreinen quartären Ammoniumjodide (11) mit Kaliumcyanid gab Cyanmethyl-Komplexe (12), die sich chromatographisch reinigen lassen.

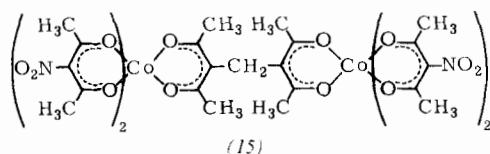


Leichter als mit polyfunktionellen reaktiven Chelaten vom Typ (10), (11) und (12) lässt sich mit den aus dichlorierten Acetylacetonaten erhältlichen Derivaten arbeiten. Jedoch besteht hier ein weiteres Problem darin, daß ein Teil der Chloratome durch das Mannich-Reagens substituiert wird [9]. Das monofunktionelle Amin konnte wiederum quaterniert und das quartäre Salz (13) mit nucleophilen Reagentien umgesetzt werden, z. B. zu einem Chelat mit Schwefel-Brücken (14).



Versuche, die Metall-acetylacetonate nach der Friedel-Crafts-Methode zu alkylieren, waren erfolglos [14]. Paraformaldehyd in Eisessig greift jedoch die Chelate an, wobei sich Komplexe mit Methylen-Brücken bilden. Das

dinitrierte Kobalt(III)-acetylacetonat reagiert so zu dem Dimeren (15). Die mononitrierten Chrom- und Kobalt-Chelate liefern lösliche Polymere, deren mittlere Molekulargewichte nicht hoch sind [14].



Ein Aspekt des Mechanismus der Substitutionsreaktionen wurde so untersucht, daß man die asymmetrischen Tris-acetylacetonate durch Chromatographie an einer langen Kolonne (ca. 5 m) mit Lactose-hydrat teilweise in die Antipoden trennte und dann mit elektrophilen Reagentien substituierte [15]. Da die Produkte durchweg optisch aktiv waren, darf man annehmen, daß die Reaktion nicht über eine Ringöffnung verläuft.

Eine interessante Beobachtung war die, daß Kobalt(III)-acetylacetonat bei der Kristallisation racemisiert [15, 16]. Dieses Phänomen, das anscheinend auf einer bevorzugten Bildung racemischer Kristalle beruht, wird gegenwärtig untersucht.

III. Elektrophile Abspaltung von Substituenten aus Acetylacetonat-Ringen

Wir haben Fälle beobachtet, in denen auch andere Gruppen als Wasserstoff am Chelatring offensichtlich elektrophil substituiert werden. Eine eingehendere Untersuchung erwies eine ausgeprägte Selektivität bezüg-

lich der austretenden Gruppe, des elektrophilen Reagens und des Metallatoms im Chelatring [11]. Typische Beispiele sind in Schema 1 angegeben.

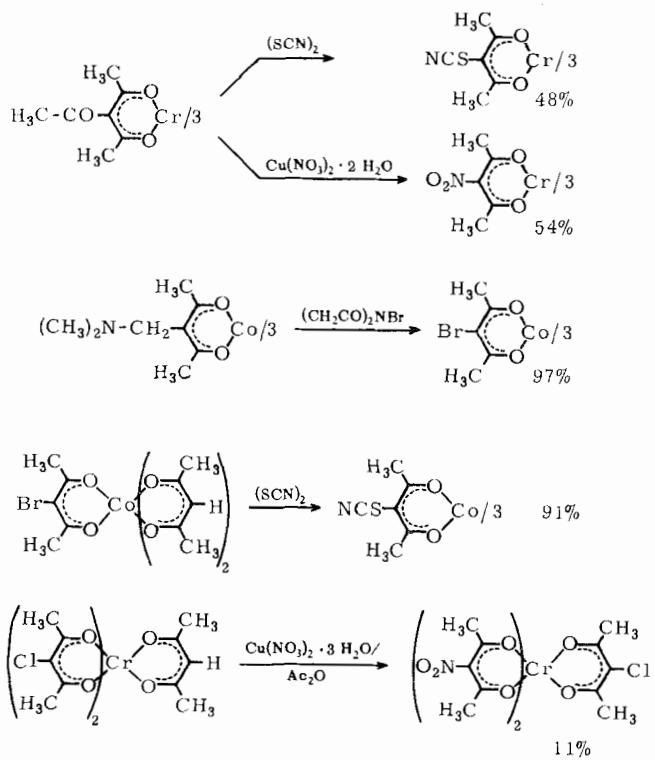
Die Selektivität der austretenden Gruppen scheint ihrer Stabilität als Carbonium- oder Halogenonium-Ionen parallel zu laufen: $(CH_3)_2NCH_2 > CH_3CO > HCO > R > J > Br > Cl$.

IV. Reaktionen funktioneller Gruppen an Chelatringen

Die Substituenten an Metall-acetylacetonat-Ringen weisen in manchen Fällen ungewöhnliche chemische Eigenschaften auf. Man nimmt an, daß die hohe Elektronendichte am mittleren Kohlenstoffatom des Chelatringes und die sterische Abschirmung dieser Position durch die flankierenden Methylgruppen für die anomalen Eigenchaften verantwortlich sind.

Halogengruppen an Chelatringen sind – im Gegensatz zu den Verhältnissen beim freien Acetylaceton – gegen nucleophile Substitution außergewöhnlich stabil [5]. Jedoch kann man Halogene durch elektrophile Reagenzien substituieren (siehe Kapitel III). Alle Versuche, Grignard- oder Lithium-Verbindungen aus halogenierten Chelaten zu gewinnen, schlugen fehl; die Ausgangsmaterialien wurden gewöhnlich unverändert zurückgewonnen. Die Chelatringe selbst sind gegen Grignard-Reagenzien stabil.

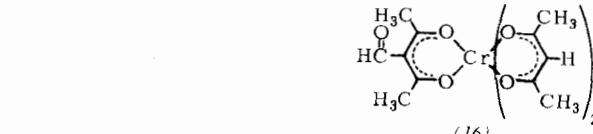
Die Chelat-Aldehydgruppe ist überraschend reaktionsfähig. Alle Versuche, Oxime, Hydrazone oder Semicarbazone darzustellen, schlugen fehl. Besonders eindrücklich wird diese Reaktionsträgheit dadurch illustriert, daß der Monoaldehyd (16) in siedendem Äther



Schema 1. Beispiele für den elektrophilen Substituentenaustausch an Acetylacetonat-Chelaten.

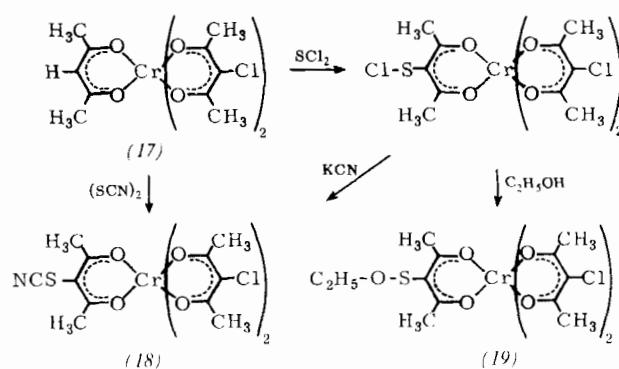
[15] J. P. Collman, R. P. Blair, R. L. Marshall u. A. L. Slade, Inorg. Chem. 2, 576 (1963).

[16] J. P. Collman, R. P. Blair, A. L. Slade u. R. L. Marshall, Chem. and Ind. 1962, 141.



nicht mit Methylmagnesiumjodid reagiert [17]. Das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückgewonnen. Die Carbonylgruppen in acetyl- und äthoxycarbonylsubstituierten Chelaten sind ähnlich reaktionsträge.

Sulfidgruppen an Acetylacetonat-Ringen werden durch 30-proz. Wasserstoffperoxyd nicht oxydiert [7]. Sul-

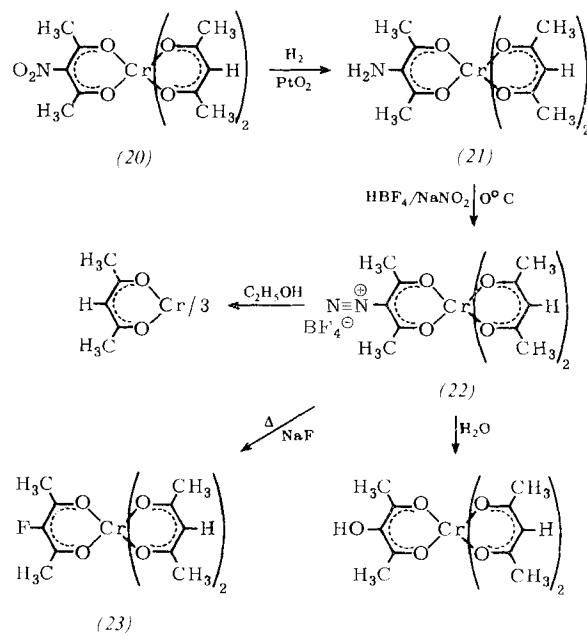


[17] J. P. Collman u. C. T. Sears jr., unveröffentlicht.

fenylchlorid-Gruppen verhalten sich einigermaßen „normal“: Sie reagieren mit Cyanid-Ionen unter Bildung von Thiocyanat-Derivaten, z. B. (18) [6, 7] und mit Alkoholen unter Bildung von Sulfenat-Estern (19) [7]. Reaktionsfähige Gruppen wie die Sulfenylchlorid-Gruppe untersucht man am besten an monofunktionellen Chelaten wie (17).

Derivate mit einer 3-Hydroxymethyl-Gruppe konnten nicht isoliert werden; die 3-Hydroxymethyl-Gruppe solvolysiert möglicherweise leicht zu einem Carbonium-Ion, wie man an der Bildung von Chelat-Polymeren bei der Reaktion von Metall-acetylacetonaten mit Formaldehyd in saurem Milieu erkennt.

Nitrierte Acetylacetonate sind gegen eine chemische Reduktion der Nitrogruppe stabil. Die katalytische Hydrierung von mononitriertem Chrom-acetylacetonat (20) liefert das Amin-Derivat (21) in 65 % Ausbeute. (21) autoxydiert leicht und wird daher zweckmäßig unter Stickstoff gehandhabt. (21) verhält sich wie ein typisch aromatisches Amin; es wird reversibel protoniert ($pK_a = 5,24$ in Alkohol/Wasser = 1:1) und lässt sich acetylieren. Das N-Acetyl-Derivat ist hydrolysestabil. (21) kann leicht in ein stabiles Diazonium-fluoroborat (22) übergeführt werden, was auf den aromatischen Charakter der Acetylacetonate hinweist. (22) ist sehr reaktionsfähig; es wird durch Äthanol reduziert, kuppelt mit β -Naphthol und wird durch Wasser oder Methanol solvolysiert [13]. Beim Erhitzen mit trockenem, gepulvertem Natriumfluorid geht (22), wenn auch nur schwierig, eine Schiemann-Reaktion zu (23) ein.

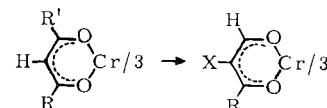


V. Zur Chemie den Acetylacetonaten verwandter Chelate

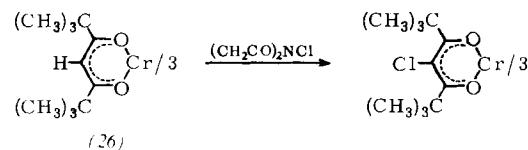
Acetylacetonate anderer Metalle lassen sich durch einige der oben angeführten elektrophilen Reagentien gleichfalls substituieren. Diese Komplexe werden jedoch gewöhnlich durch Säuren leichter zerstört. Tris-acetylacetonate von Aluminium(III), Europium(III) und

Eisen(III) konnten bromiert und im ersten Fall auch nitriert werden [18]. Auch die Bis-acetylacetonate von Kupfer(II) und Palladium(II) [19] wurden bromiert. *Bailar* untersuchte die Reaktionen des Bis-(2,4-pentandiono)-beryllium(II) ausführlicher [20, 21].

Der Malonaldehyd-Komplex Tris-(1,3-propandialato)-chrom(III) (24) kann als Muttersubstanz der 1,3-Dicarbonyl-Chelate angesehen werden [22]. Bisher wurde nur der Chrom-Komplex dieses Liganden dargestellt. Kobalt(III)- und Rhodium(III)-Kationen werden durch Malonaldehyd-Salze reduziert. Das Malonaldehyd-Chelat konnte bromiert, thiocyaniert und nitriert werden. Der Versuch einer Formylierung oder Acetylierung hat die Zerstörung des Komplexes zur Folge. Von dem entsprechenden Formylaceton-Chelat (25) wurden sowohl cis- als auch trans-Isomere dargestellt. Auch der Formylaceton-Komplex geht elektrophile Substitutionen ein. Beide Chelate reagieren langsamer und sind gegen saure Reagentien weniger stabil als Chrom-acetylacetonat. Die Aldehyd-Wasserstoffatome zeigen keine Neigung zur Substitution. Möglicherweise können die Methylgruppen in Acetylacetonat-Ringen Substitutionen sterisch verzögern, aber elektronisch beschleunigen und gleichzeitig die als Donatoren wirkenden Sauerstoffatome vor einem Angriff durch elektrophile Reagentien abschirmen.



Die Beeinflussung von Chelat-Reaktionen durch eine massive sterische Hinderung lässt sich am Chrom-Chelat des Dipivaloylmethans (26) demonstrieren. Dieses Chelat reagiert nur unter scharfen Bedingungen, und auch dann nur sehr langsam [17]. (26) ließ sich chlorieren und nitrieren. Chelate des Dibenzoylmethans lassen sich halogenieren, aber langsamer als die Acetylacetonate [5].



Elektronegativ substituierte Komplexe, wie die Chrom-Chelate des Trifluor- und des Hexafluor-acetylacetons, sind gegen elektrophile Substitutionen, z. B. mit N-Bromsuccinimid, inert [17]. Die bemerkenswert flüchtigen Hexafluor-Komplexe lassen sich durch Gaschromatographie-Kolonnen treiben. Ein weiterer an Elektronen verarmter Acetylacetonat-Ring, das Bis-äthylen-diamin-(2,4-pentandiono)-kobalt(III)-Kation (27), ist

[18] J. P. Collman u. M. P. Cooke, unveröffentlicht.

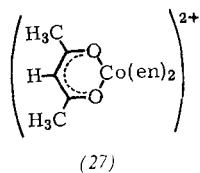
[19] J. P. Collman u. C. Twine, unveröffentlicht.

[20] R. M. Klein u. J. C. Bailar jr., Inorg. Chem. 2, 1187 (1963).

[21] R. M. Klein u. J. C. Bailar jr., Inorg. Chem. 2, 1190 (1963).

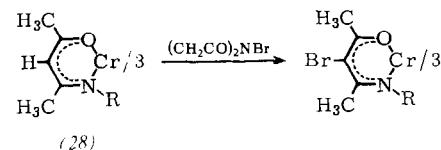
[22] J. P. Collman u. E. T. Kittleman, J. Amer. chem. Soc. 83, 3529 (1961).

gegen elektrophile Substitutionen, z. B. gegen Bromierung, stabil, wird aber in stark saurer D_2O -Lösung am mittleren C-Atom des Chelatrings langsam deuteriert [23].

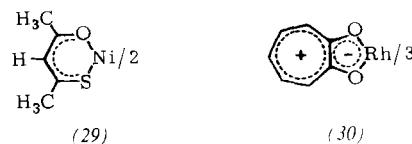


(27)

In einigen wenigen Beispielen wurden Komplexe gewonnen, in denen ein Sauerstoffatom des Acetylacetonat-Rings durch ein anderes Heteroatom ersetzt ist. So wurden Chrom-Komplexe von α,β -ungesättigten β -Aminoketonen (28) dargestellt und halogeniert [24]. Kürzlich wurden Chelate des Monothioacetylacetons dargestellt, doch ist über ihre Reaktionen wenig bekannt [25, 26]. Im Gegensatz zum Acetylacetonat ist das Nickel-Thiochelat (29) monomer und diamagnetisch. Chelate des Tropolons (30) lassen sich am Tropolon-Ring elektrophil substituieren, doch entstehen dabei komplizierte Gemische [27].



(28)



(29)

(30)

VI. Physikalische Eigenschaften der Metall-acetylacetonate

1. Chromatographie

Die Tris-acetylacetonate sind in organischen Lösungsmitteln mäßig löslich und lassen sich daher chromatographisch reinigen. Zum Nachweis der Homogenität solcher Chelate ist die Dünnschichtchromatographie besonders geeignet; Gemische unsymmetrisch substituierter Chelate lassen sich nur so trennen. Gemische von Rhodium-Komplexen lassen sich sehr viel schwieriger trennen als die analogen Kobalt- oder Chrom-Chelate; in einigen Fällen kann man die Rhodium-Chelate überhaupt nicht aufarbeiten. Zur Charakterisierung substituierter Acetylacetonate eignen sich die Schmelzpunkte, jedoch ist die Dünnschichtchromatographie unter Verwendung bekannter Standards zuverlässiger.

[23] J. P. Collman u. D. A. Buckingham, unveröffentlicht.

[24] J. P. Collman u. E. T. Kittleman, Inorg. Chem. 1, 499 (1962).

[25] J. P. Collman u. P. Slagen, unveröffentlicht.

[26] S. H. H. Chaston u. S. E. Livingstone, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 111.

[27] J. P. Collman u. M. Yamada, unveröffentlicht.

2. IR-Spektren

Auch die IR-Spektren eignen sich zur Charakterisierung von Acetylacetonat-Komplexen. Unsubstituierte Acetylacetonate besitzen starke Banden bei 1570 und 1520 cm^{-1} . Substituierte Acetylacetonate absorbieren bei 1520 cm^{-1} nur schwach, und die Bande bei 1570 cm^{-1} ist nach etwa 1550 cm^{-1} verschoben. Die Substitution des Acetylacetonat-Rings bewirkt somit, daß das starke Dublett im Bereich von 1500–1600 cm^{-1} in eine Bande zusammenfällt [28]. Auch das Verschwinden einer schwachen C–H-Spreizschwingung (in der Ringebene) bei 1190 cm^{-1} ist ein Kennzeichen für die Ringsubstitution. Die IR-Schwingungen der verschiedenen Chelatringe in unsymmetrisch substituierten Acetylacetonaten sind voneinander praktisch unabhängig. Die Spektren analoger Komplexe der drei Metalle Rh, Cr und Co sind nahezu identisch.

Die Schwingungen von Substituenten an den Chelatringen eignen sich teilweise auch zur Charakterisierung der Substitutionsprodukte. Einige Gruppenfrequenzen sind jedoch auch ungeeignet. So zeigt beispielsweise die nicht koordinativ gebundene Aldehydgruppe in Formyl-Chelaten eine Carbonyl-Valenzschwingung bei 1670 cm^{-1} .

3. Elektronenspektren

Die UV-Spektren der besprochenen Komplexe haben häufig eine bis vier Banden oder Schultern. Die Hauptabsorptionsbande liegt bei etwa 256 $\text{m}\mu$ für Kobalt-, etwa 317 $\text{m}\mu$ für Rhodium- und 331 $\text{m}\mu$ für Chrom-acetylacetonate. Diese Banden entstehen wahrscheinlich durch $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in den Liganden [29].

Der Vergleich der UV-Spektren substituierter Acetylacetonate kann dazu dienen, den Grad einer sterischen Resonanzhinderung zwischen Substituenten und Chelatring aufzuzeigen [22]. Halogen-, Schwefel- und Formyl-Gruppen sind die einzigen Substituenten, welche eine bathochrome Verschiebung der intensiven Absorptionsbanden bewirken. Andererseits können Nitrogruppen in den Spektren von Formylaceton- und Malonaldehyd-Chelaten gleichfalls bathochrome Verschiebungen verursachen. Die in Tabelle 1 zusammengestellten UV-Daten für Chrom-Chelate zeigen, daß zwei flankierende Methylgruppen die Coplanarität von Acetyl- und Nitrogruppen mit dem Acetylacetonat-Chelatring verhindern

Tabelle 1. Die langwelligsten UV-Absorptionsmaxima (und Extinktionskoeffizienten) von Chrom-Chelaten des Typs (24).

R	R'	X	λ_{max} [$\text{m}\mu$]	ϵ_{max}
CH ₃	CH ₃	H	335	15800
CH ₃	CH ₃	Br	358	13070
CH ₃	CH ₃	NO ₂	330	12260
CH ₃	H	H	259	9950
CH ₃	H	Br	277	8700
CH ₃	H	NO ₂	282	27250
H	H	H	265	8580
H	H	Br	283	7670
H	H	NO ₂	282	31000

[28] R. P. Dryden u. A. Winston, J. physic. Chem. 62, 635 (1958).

[29] J. P. Fackler jr., F. A. Cotton u. D. W. Bernum, Inorg. Chem. 2, 97 (1963).

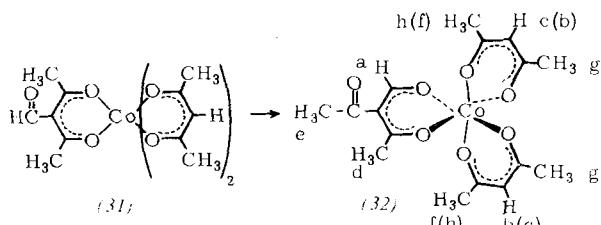
und somit deren Resonanz mit dem Ring sterisch unterbinden. Ersetzt man eine oder beide Methylgruppen durch Wasserstoff, wie es in den Formylaceton- und Malonaldehyd-Komplexen der Fall ist, so wird die Nitrogruppe mit dem Ring konjugiert. Dieses Argument wird bei der Prüfung intramolekularer elektronischer Effekte bedeutungsvoll.

4. Kernmagnetische Resonanzspektren

Die protonenmagnetischen Resonanzspektren von Rhodium- und Kobalt-Chelaten sind zur Strukturbestimmung hervorragend geeignet. Die Spektren sind wegen des Fehlens einer Koppelung recht einfach: Die unsubstituierten Acetylacetone zeigen zwei Protonen-Signale mit einem Intensitätsverhältnis 1:6, die man dem mittelständigen Wasserstoff und dem Wasserstoff der Methylgruppen zuordnet. Eine Trisubstitution der Trisacetylacetone führt dazu, daß das Signal bei kleinerer Feldstärke verschwindet und die Methyl-Signale zu kleinerer Feldstärke verschoben werden. Die chemische Verschiebung der Methyl-Signale in trisubstituierten Acetylacetonaten hängt vom Substituenten, dem Metall und dem Lösungsmittel ab [11].

Wegen der eigentümlichen, starren Geometrie der Trisacetylacetone zeigen die NMR-Spektren unsymmetrisch substituierter Chelate einen überraschenden Effekt [10]. Wir betrachten hierzu ein disubstituiertes Trisacetylacetonat: Die Methylgruppen des nur einmal vorhandenen Rings β sind äquivalent und geben ein scharfes Signal. Die Methylgruppen der beiden anderen, gleichartig substituierten Ringe α jedoch sind nicht äquivalent und verursachen zwei scharfe Signale. An einem Modell etwa des Moleküls (5) erkennt man, daß die eine Methylgruppe des β -Rings über der Symmetriechse eines α -Rings steht, während die andere Methylgruppe über dem anderen α -Ring liegt. Chelate, in denen alle drei Ringe verschieden substituiert sind, zeigen sogar sechs Methyl-Signale; dieses Phänomen wurde in unserem Laboratorium an über vierzig Beispielen beobachtet [11].

Ein überzeugendes Beispiel zur Bestimmung der Chelatstruktur mit der kernmagnetischen Resonanz bietet das Koordinationsisomere (32) des Monoformyl-kobalt-acetylacetonats (31). Verbindung (32) wurde durch intramolekularen Ligandenaustausch beim Erhitzen des Formyl-Chelats neben anderen Produkten in siedendem Toluol erhalten [30]. Modelle dieses Komplexes zeigen neun verschiedene Arten von Wasserstoffatomen. Das NMR-Spektrum des Chelats besitzt acht Signale, die



[30] J. P. Collman u. J. Y. Sun, unveröffentlicht.

sich den Positionen a (2,08 τ), b (4,37 τ), c (4,40 τ), d (7,32 τ), e (7,56 τ), f (7,77 τ), g (7,79 τ), h (7,80 τ) mit den relativen Intensitäten 1:1:1:3:3:3:6:3 zuordnen lassen. Bande g entspricht zwei geringfügig verschiedenen Methylgruppen, deren Signale nicht aufgelöst werden. Eine Spin-Koppelung besteht nicht. Die chemischen Verschiebungen ließen sich mit Hilfe von Modellverbindungen eindeutig zuordnen.

VII. Intramolekular-interanulare Effekte

1. Chemische Beweise

In einem früheren Kapitel wurde über verschiedene qualitative Beobachtungen berichtet, die sich als Folge einer intramolekular-interanularen elektronischen Desaktivierung durch Substituenten erklären lassen. Beispielsweise wird die Formylierung der drei Chelatringe des gleichen Moleküls zunehmend schwieriger (wenn man, bezogen auf die Menge an unsubstituierten Ringen, eine gleichbleibende Konzentration an Formylierungsmittel anwendet) [11]. Ähnliche Effekte beobachtet man auch bei der Acetylierung.

Ein anderes Beispiel ist, daß das dinitrierte Chrom-Chelat keine Mannich-Reaktion eingeht, während das dichlorierte Chrom-Chelat unter den gleichen Bedingungen leicht reagiert. Bei der konkurrierenden Bromierung gleicher Mengen dichlorierten und dinitrierten Chrom-acetylacetonats wird zunächst ausschließlich das Dichlor-Chelat bromiert; ist genügend N-Bromsuccinimid vorhanden, so reagieren beide Komplexe. Die konkurrierende Bromierung wurde dünnenschichtchromatographisch verfolgt, wobei man die reinen Ausgangsmaterialien und Reaktionsprodukte als innere Standards benutzte.

2. Physikalische Beweise

Nach den NMR-Spektren partiell substituierter Kobalt- und Rhodium-acetylacetonate hängt die dem mittleren Wasserstoff an unsubstituierten Chelatringen zuzuschreibende chemische Verschiebung von den Substituenten an den anderen Ringen ab. Durch Verwendung des unsubstituierten Kobalt- oder Rhodium-acetylacetonats als innerem Standard und durch wiederholte Messung des Abstands zwischen den Chelatring-Wasserstoff-Signalen auf einer gedehnten Skala konnte dieser Unterschied der chemischen Verschiebung zwischen unsubstituierten und partiell substituierten Chelaten sehr genau gemessen werden. Diese Verschiebungen wurden dann durch die Hammett-Gleichung korreliert [für die Co(III)-Komplexe siehe Abb. 1] [11]. Eine vernünftige Beziehung ergab sich jedoch nur, wenn man die NMR-Verschiebungen gegen die σ_{para} -Konstanten für Gruppen, die zu einer Resonanzwechselwirkung fähig sind (Chlor, Brom, Formyl), bzw. gegen die σ_{f} -Konstanten für Gruppen, die nicht zu einer Resonanzwechselwirkung fähig sind (Acetyl und Nitro), aufträgt. Wie aus Abbildung 1 hervorgeht, sind die Werte addi-

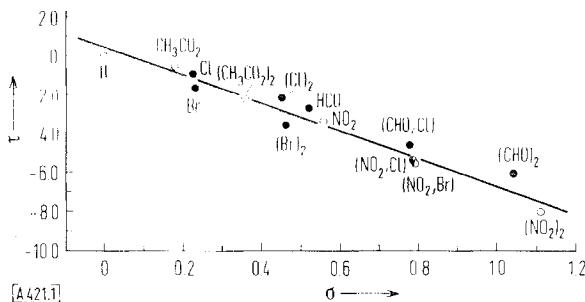


Abb. 1. Beziehung zwischen den Proton-NMR-Verschiebungen τ (bei 60 MHz) für partiell substituierte Kobalt(III)-acetylacetone in Benzol und den σ -Konstanten. \circ = σ_I -Werte; \bullet = σ_P -Werte; \bigcirc = Summe von σ_I - und σ_P -Werten. Innerer Standard: Kobalt(III)-acetylacetonat.

tiv, selbst für Komplexe mit zwei verschiedenen Ringsubstituenten. Die Beziehungen sind „befriedigend bis ausgezeichnet“ auf der Basis des von Jaffe [31] definierten Korrelationskoeffizienten-Kriteriums erfüllt.

[31] H. H. Jaffe, Chem. Reviews 53, 191 (1953).

Die erfolgreiche Anwendung von Hammettschen linearen Freie-Energie-Funktionen auf „heterosubstituierte“ Metall-acetylacetone setzt voraus, daß intramolekular-interanulare elektronische Effekte über das zentrale Metall-Ion hinweg übertragen werden können. Die Neigung der Geraden ist für substituierte Rhodium-acetylacetone um etwa 10 % kleiner als für die Kobalt-Reihe. Dies bedeutet, daß intramolekular-interanulare elektronische Effekte durch das Rhodium-Ion geringer übertragen werden – ein Ergebnis gerade entgegengesetzt zu den Erwartungen auf Grund der Atompolarisation.

Der Autor dankt folgenden Stellen für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit: Petroleum Research Fund sponsored by The American Chemical Society, National Institutes of Health, Army Research Office, National Science Foundation und The Alfred P. Sloan Foundation.

Eingegangen am 14. September 1964 [A 421]
Übersetzt von Dr. G. Koch, Karlsruhe

Neuere Ergebnisse der Konfigurationsforschung [*]

VON DR. W. SCHLENK JR.

AMMONIAKLABORATORIUM DER BADISCHEN ANILIN- UND SODAFABRIK AG,
LUDWIGSHAFEN AM RHEIN

Vielen aktuellen Gebieten der allgemeinen Chemie liegen die Probleme der Konfigurationsforschung fern. So kommt es, daß vielen die neuere Entwicklung dieses Arbeitsgebietes weniger vertraut ist als z. B. die der allgemein wichtigen modernen Vorstellungen über Valenz und Reaktionsmechanismen. Dieses Referat versucht, einen Überblick über neuere Methoden und Ergebnisse der Konfigurationsforschung zu geben. Einige noch nicht veröffentlichte Befunde aus dem Laboratorium, dem der Verfasser angehört, sind eingefügt. Dabei mußte auf gewissenhafte Vollständigkeit ebenso verzichtet werden wie auf eine für den Spezialisten erwünschte ausführlichere Behandlung einzelner Probleme.

I. Absolute Konfiguration

Drei große Entdeckungen des vorigen Jahrhunderts haben das Fundament für die Konfigurations-Chemie gelegt: Die Entdeckung der optischen Aktivität organischer Verbindungen durch Jean Baptiste Biot (1815), die Entdeckung der optischen Isomerie durch Louis Pasteur (1860) und die Konzeption der tetraedrischen Anordnung der Liganden des Kohlenstoffatoms durch Jacobus Henricus van't Hoff (1874).

Das wichtigste Ereignis der letzten Jahre für die Konfigurations-Chemie – zugleich überhaupt eines der

wichtigsten Ergebnisse auf diesem Arbeitsgebiet – ist die Methode zur Ermittlung der absoluten Konfiguration durch die holländischen Forscher J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman und A. J. van Bommel (1951) [1]. Sie beruht auf der Strukturanalyse mit Röntgenstrahlen anomaler Phasendifferenz und führte zunächst zur Aufklärung der absoluten Konfiguration der Weinsäure [2] – und gleichzeitig zur Festlegung der absoluten Konfiguration aller Verbindungen, die nach der Jahrzehntelangen Arbeit korrelativer Konfigurationsforschung mit der Weinsäure bereits verknüpft waren – und etwas später zur Aufklärung der absoluten Konfiguration des Isoleucins [3] – und damit zur Festlegung der absoluten

[*] Nach einem Plenarvortrag auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker am 13. September 1963 in Heidelberg.

Darstellungen des Gesamtgebietes: K. Freudenberg: Stereochemie. F. Deuticke, Leipzig-Wien 1933; W. Klyne: Progress in Stereochemistry. Butterworths, London 1954, Bd. 1, S. 177ff.; E. L. Eliel: Stereochemistry of Carbon Compounds. McGraw-Hill, New York 1962.

[1] Überblick bei J. M. Bijvoet, Endeavour 14, 71 (1955).

[2] J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman u. A. J. van Bommel, Nature (London) 168, 271 (1951).

[3] J. Trommel u. J. M. Bijvoet, Acta crystallogr. 7, 703 (1954).