

## 75. Metallkomplexe von N-substituierten 3-Imino-isoindolinonen

von François A. L'Eplattenier, Christoph Frey und Greti Rihs

Forschungslaboratorien der Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

(27. XII. 76)

### Metal Complexes of N-substituted 3-Imino-isoindolinones

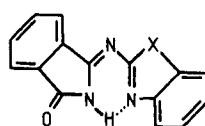
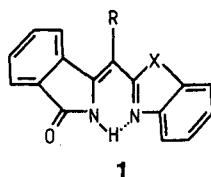
#### *Summary*

The condensation of 3-imino-isoindolinone **4** and benzimidazoles or benzthiazoles containing activated methyl-, methylen- or aminogroups (**5** resp. **6**), yields the isoindolinone-ligands **1** and **2**. Metal ions such as  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  form (1:2)-complexes with these ligands of very high chemical and photochemical stabilities. The magnetic properties of these complexes indicate that the geometry around the central atoms is distorted tetrahedral. A X-ray diffraction study of one of the Co(II)-complexes confirms these findings.

**Einleitung.** – Porphinoide Verbindungen und fast alle Aza-annulene sind starre Ligandsysteme, die zu planaren Metallkomplexen führen [1]. Eine solche Geometrie mag aus zwei Gründen nicht immer günstig sein: einerseits gibt es Metallkationen wie  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ , die aus elektronischen Gründen eine tetraedrische Koordination einer planaren vorziehen, andererseits bestehen oberhalb und unterhalb der Makrocyclus-ebene Möglichkeiten für die Koordination eines fünften und sogar sechsten Liganden. Eine solche ungesättigte Koordination erleichtert einen Angriff von allen für einen Metallkomplex-Farbstoff schädlichen Chemikalien wie zum Beispiel Sauerstoff und Lewis-Säuren.

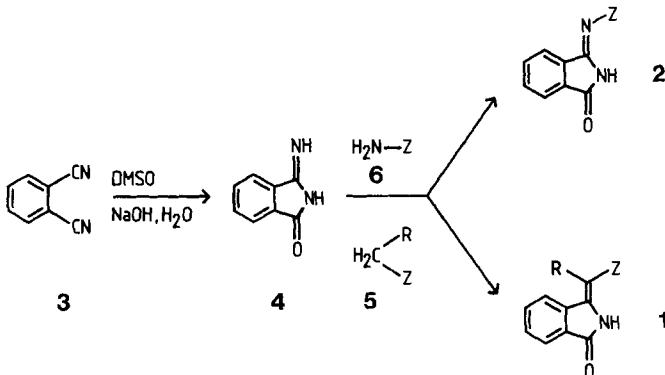
In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Synthesen der neuen Isoindolinon-Liganden **1** und **2** [2] [3], die sich von 5,5'-disubstituierten Dipyrromethinen und entsprechenden Aza-Analogen ableiten und die aus sterischen Gründen eine planare Konfiguration um Metallkationen der ersten Übergangsreihe und  $\text{Zn}^{2+}$  verhindern.

Diese sperrigen Liganden führen zu koordinativ gesättigten (1:2)-Komplexen mit einer verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre und einer aussergewöhnlich hohen chemischen Stabilität.



$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CN}; \text{X} = \text{NH}, \text{NR}', \text{S}$

**Resultate und Diskussion.** – 1. *Synthese der Liganden und Metallkomplexe.* Die Ausgangsverbindung für die Synthese der Liganden **1** und **2** stellt das 3-Iminoisoindolinon **4** dar, das direkt bei der Umsetzung von Phthalodinitril mit konzentrierter wässriger Natronlauge in einem organischen Lösungsmittel wie DMSO in guter Ausbeute und Reinheit gebildet wird. Durch seinen ausgeprägt elektrophilen Charakter ist dieses 3-Imino-isoindolinon besonders geeignet, mit den nucleophilen Verbindungen **5** und **6** unter Bildung der Isoindolinone **1** und **2** zu reagieren. Umsetzungen



von **4** mit aromatischen Aminen und Diaminen sind schon lange in der Literatur beschrieben worden [4–6]. Dass 3-Imino-isoindolinon-hydrochloride leicht mit aktiven Methyl- oder Methylengruppen der Verbindungen vom Typ **5** reagieren, hat Kranz erstmals beobachtet [7]. Dabei verknüpft sich das nucleophile C-Atom dieser Verbindungen mit dem Isoindolinonring unter Abspaltung von Ammoniumchlorid und Ausbildung einer C=C-Doppelbindung. Zur Herstellung der gewünschten Isoindolinon-Liganden **1** und **2** haben wir Nucleophile **5** und **6** eingesetzt, die aus 2-Cyanomethyl-, 2-Alkyl- oder 2-Amino-benzimidazolen bzw. -benzthiazolen stammen. Mit 2-Cyanomethyl-benzimidazolen und -benzthiazolen reagiert das *in situ* gebildete 3-Imino-isoindolinon durch Erhitzen während einer halben Stunde auf 100° und liefert hohe Ausbeuten an den gewünschten Kondensationsprodukten. Für die weniger nucleophilen 2-Alkyl- und 2-Amino-benzimidazole und -benzthiazole werden für diese Kondensation etwas energischere Reaktionsbedingungen benötigt. Statt **4** oder dem entsprechenden Hydrochlorid können andere Isoindolinonderivate, wie zum Beispiel 3,3'-Dialkoxy-isoindolinone oder 3,3'-Dichloro-isoindolinone, eingesetzt werden. Die Verwendung solcher Ausgangsprodukte ist aber nur dann sinnvoll, wenn die benötigten Phthalodinitrile nicht gut zugänglich sind. Die so erhaltenen Verbindungen **1** und **2** bilden meistens schon relativ schwerlösliche Farbstoffe und zeichnen sich öfters durch eine starke gelbe Fluoreszenz aus. Daraus kann man schliessen, dass diese Liganden eine ziemlich starre Anordnung besitzen und dass die Moleköl durch Wasserstoffbrücken in einer Ebene fixiert ist.

Wie erwartet und ähnlich wie die Dipyrromethine [8] sind diese Liganden **1** und **2** zur Bildung von 6-Ringchelaten mit zweiwertigen Metallkationen, wie Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Zink oder Cadmium hervorragend befähigt; hierzu genügt z.B. das Erhitzen von **1** und **2** mit den entsprechenden Metall(II)-acetaten

in einem organischen Lösungsmittel wie Dimethylformamid, und die entsprechenden (1:2)-Metallkomplexe fallen während der Reaktion aus und werden durch eine Filtration und Waschen analytisch rein und praktisch quantitativ erhalten. Nicht gelungen ist die Synthese von (1:3)-Komplexen mit dreiwertigen Übergangsmetallkationen. Sterische Verhältnisse verhindern vermutlich die Koordination von drei Liganden um dasselbe dreiwertige Metallkation unter Bildung eines oktaedrischen Komplexes. Im Gegensatz zu den 5,5'-disubstituierten Dipyrromethinliganden [9] ist nicht einmal die Bildung eines pentakoordinierten Komplexes mit zwei zweizähnigen Isoindolinonliganden **1** oder **2** und einem zusätzlichen einzähnigen Liganden möglich.

Bemerkenswert ist die Reaktion von Kobalt(III)-Salzen mit Liganden vom Typus **1**. Zum Beispiel führt das Erhitzen von Co(III)-Acetylacetonat mit **1** in einem Lösungsmittel wie Diäthylenglykolmonomethyläther nicht, wie schon erwähnt, zum erwarteten (1:3)-Komplex, sondern zu einem (1:2)-Co(II)-Komplex, und zwar zu demselben, der aus **1** und einem Co(II)-Salzerhalten wird. Vermutlich wird das Co(III) als Acetylacetonatkomplex vom Lösungsmittel zum Co(II) reduziert, das dann, aus bestehenden Gleichgewichten vom Isoindolinon-Liganden, zufolge der Schwerlöslichkeit des entsprechenden (1:2)-Komplexes, herausgeholt wird. Es ist sehr interessant, festzustellen, dass in diesem Falle, trotz der Anwesenheit von Stickstoffliganden, die üblicherweise die Oxydationsstufe III des Kobaltes stabilisieren und sogar wegen der Ligandfeldstabilisierung die Oxydation von Kobalt(II) zum Kobalt(III) fördern, ausschliesslich der Kobalt(II)-Komplex gebildet wird, wobei Kobalt(III) reduziert wird.

**2. Massenspektren.** Neben der Mikroanalyse ergaben die Massenspektren eine eindeutige Bestätigung der Stöchiometrie dieser Komplexe. Im allgemeinen wurden die erwarteten Molekel-Pike der (1:2)-Komplexe beobachtet; es gab einige Fälle, vor allem bei Cu, wo die Komplexe nicht genügend flüchtig waren, so dass diese Molekel-Pike nur schwach oder gar nicht beobachtet wurden. Der Hauptzerfalls weg dieser Molekel-Ionen besteht im Verlust eines koordinierten Isoindolinon-Liganden unter Bildung eines Fragmentes, das dem Ion des (1:1)-Komplexes entspricht (Fig. 1). Es ist zu bemerken, dass die Spektren der Ni- und Zn-Komplexe, wegen der zahlreichen, natürlich vorkommenden Isotopen dieser Metalle, sehr linienreich sind. Zwischen den Signalen der (1:2)- und (1:1)-Komplexe sind noch verschiedene Pike bemerkbar, die der Fragmentierung eines koordinierten Liganden nach folgendem Schema entspricht: entweder bleibt die Isoindolinonhälfte am Metall-Ion koordiniert und die andere Hälfte der Molekel wird abgespalten, oder das Metall-Ion bleibt am Imidazol- bzw. Thiazol-Stickstoffatom gebunden, und es bilden sich Isoindolinon-Fragmente.

**3. UV.-/VIS.-Spektren** (s. Tab. 3). Für die Liganden **1a–1g**, **2a** und **2b** erscheinen im sichtbaren Bereich bzw. im nahen UV. sehr breite und intensive ( $\log \epsilon$  4,0–4,5) Absorptionsbanden (s. Fig. 2 sowie Angaben im exper. Teil). Vergleicht man diese Spektren untereinander, so können folgende Gesetzmässigkeiten festgestellt werden:

a) Die Einführung einer Cyano-Gruppe auf dem *meso*-Kohlenstoffatom wie zum Beispiel in **1a** verursacht gegenüber dem unsubstituierten Derivat **1e** eine bathochrome Verschiebung von ca. 20 nm und eine Verbreiterung der Absorptionsbande. Die Einführung von Alkylsubstituenten in diese *meso*-Stellung (**1f**) beeinflusst das Spektrum nur wenig;

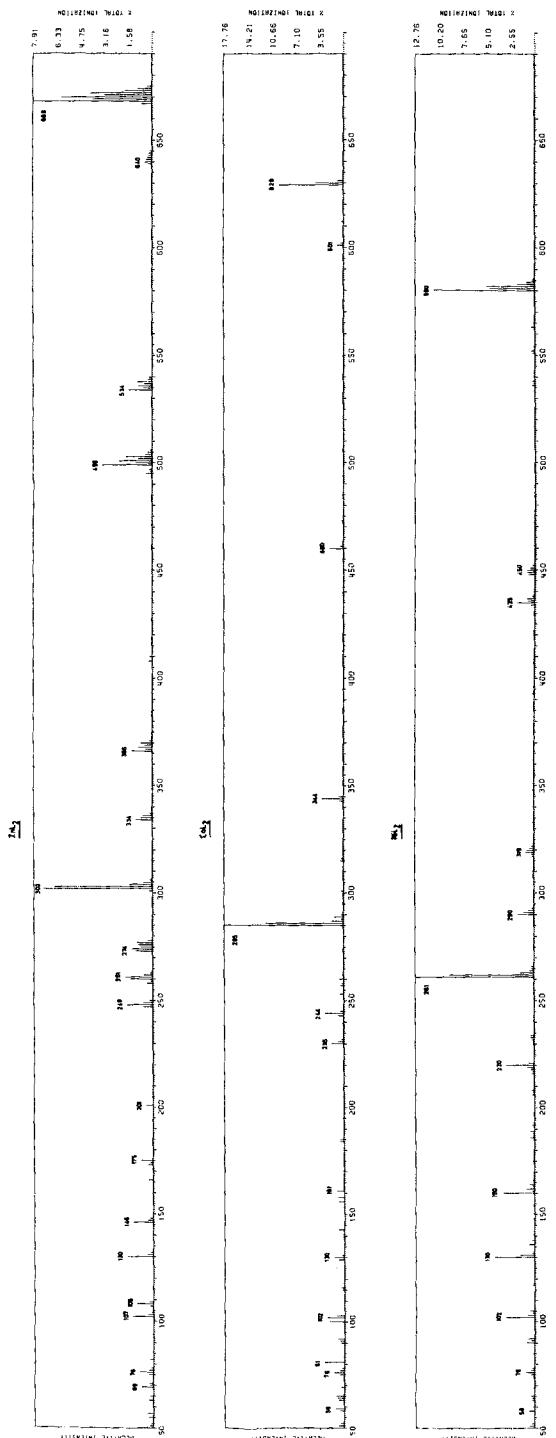


Fig. 1. a) Massenspektrum des  $Zn(II)$ -Komplexes mit dem Liganden **1d** ( $ZnL_2$ )  
 b) Massenspektrum des  $Co(II)$ -Komplexes mit dem Liganden **1a** ( $CoL_2$ )  
 c) Massenspektrum des  $Ni(II)$ -Komplexes mit dem Liganden **2a** ( $NiL_2$ )

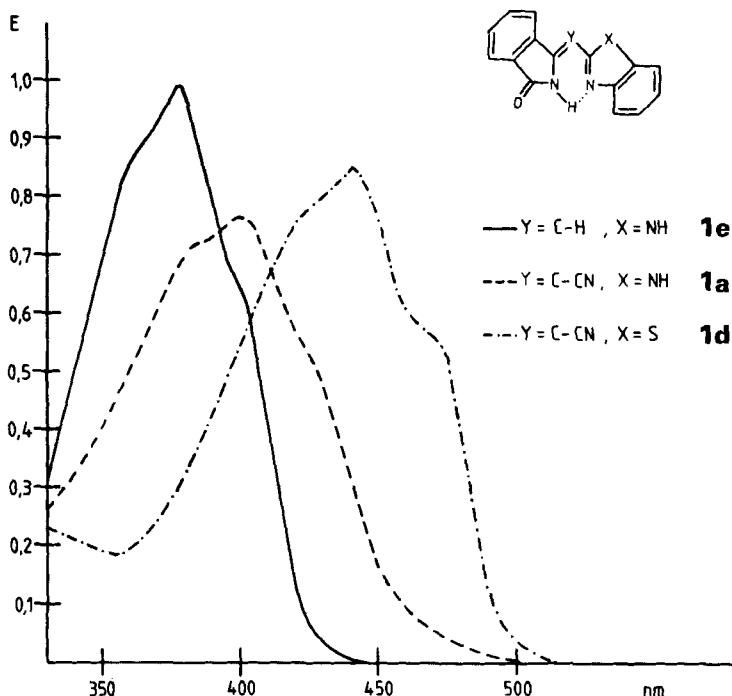


Fig. 2. Elektronenspektren der Liganden in DMF

**1e** ( $\lambda_{\max}$  ( $\log \epsilon$ ): 378 (4,42))

**1a** ( $\lambda_{\max}$  ( $\log \epsilon$ ): 399 (4,30))

**1d** ( $\lambda_{\max}$  ( $\log \epsilon$ ): 442 (4,35))

b) die Alkylierung des Benzimidazolyl-Stickstoffatoms bewirkt eine kleine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima (**1b**, **1c**);

c) beim Übergang zu Benzthiazol-Derivaten, beim Ersatz der NH-Gruppe durch ein Schwefelatom, wird eine starke bathochrome Verschiebung von ca. 40 nm beobachtet (**1d**);

d) der Einsatz des *meso*-Kohlenstoffatoms der Verbindungen **1e** bzw. **1g** durch ein Stickstoffatom (**2a** und **2b**) beeinflusst die Lage der Absorptionsmaxima nur geringfügig.

Die Metallierung (Fig. 3) verursacht neben einer Verbreiterung der Absorptionsbanden und einer Erhöhung der Extinktion noch bathochrome Verschiebungen der Absorptionsmaxima. Wie erwartet, sind diese Verbreiterung und Verschiebungen bei den Zn(II)-Komplexen am kleinsten, da in solchen Metallkomplexen keine *Charge-Transfer*-Banden im sichtbaren Bereich auftreten. Eine Beobachtung der *d-d*-Banden ist aus zwei Gründen nicht möglich: erstens überlappen sich diese Absorptionsbanden sehr stark mit den intensiven *Charge-Transfer*- und Ligandbanden und zweitens ist es wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen nicht möglich, Konzentrationen in Lösung zu erreichen, die für die Beobachtung dieser relativ schwachen

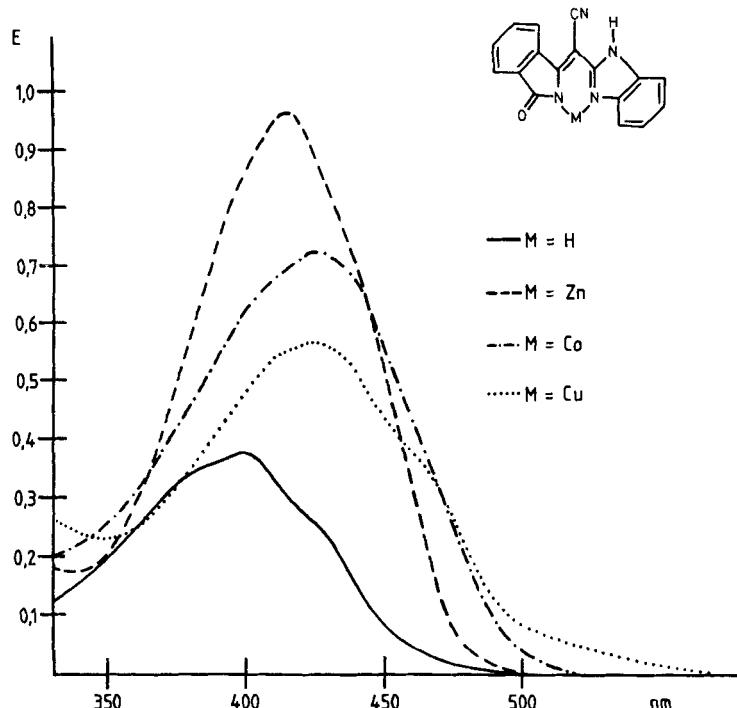


Fig. 3. Elektronenspektren von **1a** (HL;  $\lambda_{\max}$  ( $\log \varepsilon$ ): 399 (4,30)), von  $ZnL_2$ ; ( $\lambda_{\max}$  ( $\log \varepsilon$ ): 415 (4,71)) von  $CoL_2$ ; ( $\lambda_{\max}$  ( $\log \varepsilon$ ): 426 (4,50)) und von  $CuL_2$ ; ( $\lambda_{\max}$  ( $\log \varepsilon$ ): 425 (4,48)) in DMF

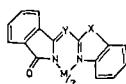
*d-d*-Banden nötig wären. Im festen Zustand bilden diese Metallkomplexe Farbkörper mit Nuancen, die zwischen Grüngelb und Orange gelb liegen.

4. Suszeptibilitätsmessungen und magnetische Momente. Wertvolle Hinweise über Struktur der Komplexe und Oxydationsstufe der Metallionen ergeben bei paramagnetischen Komplexen die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen. Für tetraedrische Co(II)-Komplexe mit einem Grundterm  $^4A_2$  lassen sich die effektiven magnetischen Momente  $\mu_{\text{eff}}$  nach folgender Gleichung berechnen [10]:

$$\mu_{\text{eff}} = 3,87 \left[ 1 - \frac{4 \lambda}{10 Dq} \right],$$

wobei 3,87 für das «spin-only»-Moment steht. Mit 10 Dq-Werten von ca.  $4000 \text{ cm}^{-1}$  und eine Spin-Bahn-Kopplungskonstante für das freie Ion von  $-178 \text{ cm}^{-1}$  erhält man nach dieser Gleichung Werte, die zwischen 4,4 und 4,8 BM liegen. Wie in Tabelle 1 dargestellt, wurden für die Kobalt-Komplexe, die wir untersucht haben, Werte zwischen 4,5 und 4,7 BM gemessen.

Dieses Ergebnis bestätigt, dass es sich um tetraedrische Co(II)-Komplexe mit drei ungepaarten Elektronen handelt. Die Methylierung des Benzimidazolyl-Stickstoffatoms sowie der Ersatz dieser NH-Gruppe durch ein Schwefelatom beeinflussen die magnetischen Momente nur sehr wenig, obwohl das H-Atom der NH-Gruppe zum Teil für die tetraedrische Verzerrung der Co(II)-Komplexe verantwortlich ist.

Tabelle 1. Magnetische Momente der  $\text{Co}(\text{II})$ -,  $\text{Ni}(\text{II})$ - und  $\text{Cu}(\text{II})$ -Komplexe ( $\pi_{\text{eff}}$  in BM bei 20°)

M	Y	X	$\pi_{\text{eff}}$ [BM]	M	Y	X	$\pi_{\text{eff}}$ [BM]
Co	C-CN	NH	4,53	Ni	N	NH	3,33
Co	C-CN	N-CH <sub>3</sub>	4,57	Ni	N	S	3,18
Co	C-CN	S	4,51	Cu	C-CN	NH	1,67
Co	N	NH	4,71	Cu	C-CN	N-CH <sub>3</sub>	1,75
Co	N	S	4,58	Cu	C-CN	S	1,69
Ni	C-CN	NH	3,17	Cu	N	NH	1,86
Ni	C-CN	N-CH <sub>3</sub>	3,24	Cu	N	S	1,73
Ni	C-CN	S	3,28				

Für ein Ni(II)-Ion in einer tetraedrischen Umgebung, d.h. mit 2 ungepaarten Elektronen, werden wesentlich grössere magnetische Momente als der «spin-only»-Wert von 2,83 BM erwartet. In der Literatur findet man Werte zwischen 3,2 und 4,0 BM [11]. Unsere Ni(II)-Komplexe zeigen magnetische Momente, die zwischen 3,17 und 3,33 BM liegen (Tab. 1). Obwohl solche Werte auch für oktaedrische Ni(II)-Komplexe gemessen wurden (2,9–3,4 BM), möchten wir im Vergleich zu den entsprechenden Co(II)-Komplexen – gleiche Stöchiometrie, zum Teil aufgrund von *Debye-Scherrer*-Diagrammen isomorph – diese für ein tetraedrisch koordiniertes Ni(II)-Ion relativ kleinen magnetischen Momente auf eine beträchtliche Verzerrung der tetraedrischen Koordinationssphäre zurückführen, die den Anteil des Bahnmomentbeitrages vermindert. Auch hier hat interessanterweise ein Wechsel des Ligandsystems einen sehr geringen Einfluss auf die magnetischen Momente. Für die Cu(II)-Komplexe liegen die gemessenen Momente zwischen 1,67 und 1,86 BM. Diese Werte sind für mononukleare Cu(II)-Komplexe normal und zeigen, dass in diesen Komplexen keine wesentliche Metall-Metall-Wechselwirkung auftritt. Durch Analogie mit den anderen Komplexen und aus ESR.-Spektren in Lösung muss auch beim Kupfer mit einer stark verzerrten tetraedrischen Geometrie gerechnet werden. Aus den magnetischen Suszeptibilitäten kann also geschlossen werden, dass diese Isoindolinon-Liganden **1** und **2** mit zweiwertigen Übergangsmetallkationen (1:2)-Komplexe mit einer verzerrt tetraedrischen Geometrie bilden und dass keine Metall-Metall-Bindungen für intermolekulare Wechselwirkungen verantwortlich sein können.

5.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Da fast alle Metallkomplexe dieser Reihe sehr schwer löslich sind, ist die Aufnahme von NMR.-Spektren nur in ganz wenigen Fällen gelungen. Der einfachste und wirksamste Weg zur Erhöhung der Löslichkeit dieser Substanzen besteht in einer Substitution des Benzimidazolyl-Wasserstoffatoms durch eine 2-Hydroxyäthylgruppe. Solche Liganden werden am leichtesten aus dem entsprechenden 1-( $\beta$ -Hydroxyäthyl)-2-cyanomethyl-benzimidazol durch Kondensation mit 3-Imino-isoindolinon synthetisiert.

Neben der Schwerlöslichkeit erschwert der Paramagnetismus der Komplexe von Übergangsmetallkationen die Aufnahme von NMR.-Spektren.  $\text{Cu}^{2+}$ -,  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{Co}^{2+}$ -Komplexe ergeben bei Raumtemperatur Spektren mit breiten Banden, so dass

Tabelle 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1c** (*HL*) und vom entsprechenden Zn(II)-Komplex (*ZnL<sub>2</sub>*) in  $\text{DMSO-d}_6$  (360 MHz)

O-H	–		5,13 (t)
O-CH <sub>2</sub>	3,78 (t)		4,01 (m)
N-CH <sub>2</sub>	4,54 (t)		5,01 (t)
H <sub>1</sub>	8,53		8,72
H <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> , H <sub>4</sub>	7,96–7,84		7,87–7,74
H <sub>5</sub>	<b>7,77</b>		<b>7,04</b>
H <sub>6</sub> , H <sub>7</sub>	7,36–7,31		7,30–7,11
H <sub>8</sub>	7,70		7,79

wir uns auf die Diskussion der NMR-Spektren des Liganden **1c** und des entsprechenden Zn(II)-Komplexes beschränken müssen (Tab. 2).

Im Liganden sind weder das OH- noch das NH-Proton, die rasch ausgetauscht werden, nachweisbar. Entsprechend treten die O-CH<sub>2</sub>-Protonen bei 3,78 ppm als Triplet auf. Im Komplex, wo das NH-Proton durch ein Zn(II)-Ion ersetzt wurde, wird die Austauschgeschwindigkeit des OH-Protons so verlangsamt, dass das Signal mit der erwarteten Multiplizität bei 5,13 ppm erscheint; gleichzeitig wird das Signal für die O-CH<sub>2</sub>-Protonen ein Dublett von Triplet. Die Zugabe von D<sub>2</sub>O bringt das Signal bei 5,13 wieder zum Verschwinden, und das Multiplett der O-CH<sub>2</sub>-Protonen verwandelt sich wieder wie beim Liganden in ein Triplet. Bei den aromatischen Protonen H<sub>1</sub>–H<sub>8</sub> (s. Tab. 2) fällt auf, dass die Metallierung auf die chemische Verschiebung des H<sub>5</sub>-Protons einen grossen Einfluss hat; dieses Signal wird nämlich im Komplex um 0,73 ppm nach höherem Feld verschoben. Für die anderen Protonen sind diese Verschiebungen bei der Komplexierung nicht so wesentlich und betragen für die Protonen H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub> zwischen 0,10 und 0,20 ppm nach höherem Feld. Interessanterweise werden die Protonen H<sub>1</sub> und H<sub>8</sub> bei der Metallierung mit Zink nach tieferem Feld verschoben. Murakami & Sakata [12] haben eine ähnliche Beobachtung mit methylsubstituierten Dipyrromethinen gemacht und festgestellt, dass bei der Metallierung mit Zink fast ausschliesslich die Protonen der Methylgruppen in 5- oder 5'-Stellung stark nach höherem Feld verschoben werden (ca. 0,40 ppm). Dies bestätigt unsere Beobachtung und Zuordnung, denn die H<sub>5</sub>-Protonen besitzen eine ähnliche räumliche Anordnung wie diese Methylprotonen und befinden sich auch in der Abschirmungszone eines benachbarten Isoindolinonliganden (s. Abschnitt 6).

6. Röntgenstrukturanalyse. Um definitive Angabe über die Konfiguration um das Metall-Ion, das Ausmass der Verzerrung der tetraedrischen Geometrie und die Natur der intermolekularen Kräfte zu erhalten, haben wir die Molekular- und Kristallstruktur vom Co(II)-Komplex des Liganden **1a** mit Hilfe von Röntgenbeugung unter-

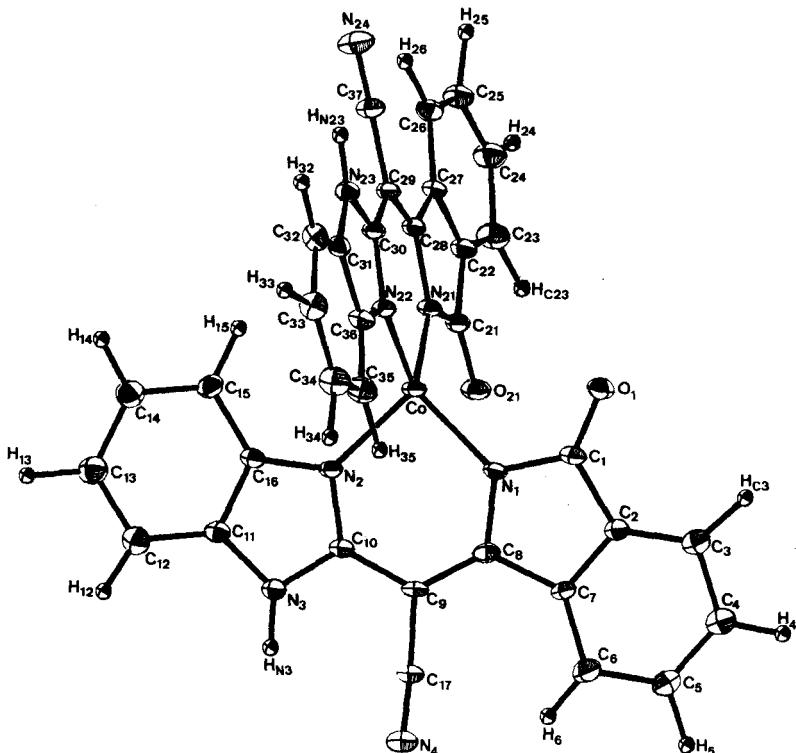


Fig. 4. Perspektivische Darstellung des Co(II)-Komplexes von 1a

sucht. Fig. 4 zeigt die räumliche Darstellung der Moleköl und die verwendete Nummerierung der Atome.

Das Co(II)-Ion ist über je 2 Stickstoffatome N<sub>1</sub> und N<sub>2</sub> für den ersten Liganden, N<sub>21</sub> und N<sub>22</sub> für den zweiten, an den beiden Isoindolinonresten koordiniert, und es entstehen somit wie bei den Dipyrromethin-Komplexen zwei Chelat-Sechsringe. Die Stickstoffatome N<sub>3</sub> und N<sub>23</sub> des Benzimidazolrestes und die Stickstoffatome N<sub>4</sub> und N<sub>24</sub> der Cyanogruppen sind an der Koordination mit dem Metall-Ion nicht beteiligt, was die Möglichkeit von intermolekularen Wechselwirkungen über die Cyanogruppe ausschliesst. Wie erwartet, ist die Konfiguration um das Metall-Ion verzerrt tetraedisch, und der Winkel von 73,7° zwischen den Ebenen N<sub>1</sub>-Co-N<sub>2</sub> und N<sub>21</sub>-Co-N<sub>22</sub> stimmt mit dem Winkel von 69,1° zwischen den besten Ebenen durch die einzelnen Liganden einigermassen überein. Die Abweichung von der lokalen tetraedrischen Symmetrie ist wesentlich grösser, als was bis jetzt bei (1:2)-Co(II)-Komplexen beobachtet wurde. Fig. 5 zeigt Vergleiche mit den molekularen Geometrien von Bis[di-hydro(1-pyrazolyl)borato]-kobalt(II) [13] und Bis(N-t-butylpyrrol-2-carboxaldimino)-kobalt(II) [14].

Die starke Verzerrung wird verständlich, wenn man die Fig. 6 betrachtet und realisiert, dass eine Moleköl in der Lage ist, 4 Wasserstoffbrücken zu bilden, wobei je 2 zur gleichen Moleköl führen. Würde man jeweils den einen Liganden so drehen, dass

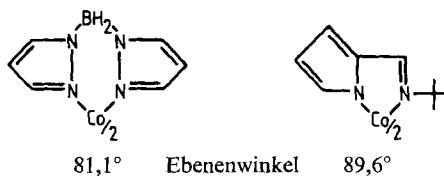


Fig. 5. Winkel zwischen den Ligandenebenen von Bis(dihydro(1-pyrazolyl)borato)-kobalt(II) und Bi(N-t-butyl-pyrrol-2-carboxaldimino)-kobalt(II)

er senkrecht zum anderen Liganden steht, so wären Wasserstoffbrücken auf diese Ar wie sie hier auftreten, nicht mehr möglich. Dadurch entstehen Ketten mit starke intermolekularen Kräften, was die Schwerlöslichkeit dieses Komplexes verständlich macht. Bei den Co-N-Bindungslängen ist auffallend, dass die Bindungen zu den deprotonierten Stickstoffatomen mit 1,97 und 1,96 Å etwas kürzer sind als die beiden anderen Co-N-Bindungen mit 1,99 und 2,00 Å. Im ganzen gesehen entsprechen sie den Literaturwerten von 1,943 bis 2,066 Å. Die beiden Liganden sind, was Bindungslängen und -winkel anbetrifft, praktisch identisch. Es werden kleine Abweichungen vor der Planarität festgestellt, die aber innerhalb der Genauigkeitsgrenze liegen. Der Benzimidazolylteil des Liganden wurde mit Benzimidazol selber verglichen. Die Abstände und Winkel zeigen keine signifikanten Unterschiede mit Ausnahme der Bindung N<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, die bei der von uns untersuchten Verbindung 1,37 bzw. 1,36 Å beträgt,

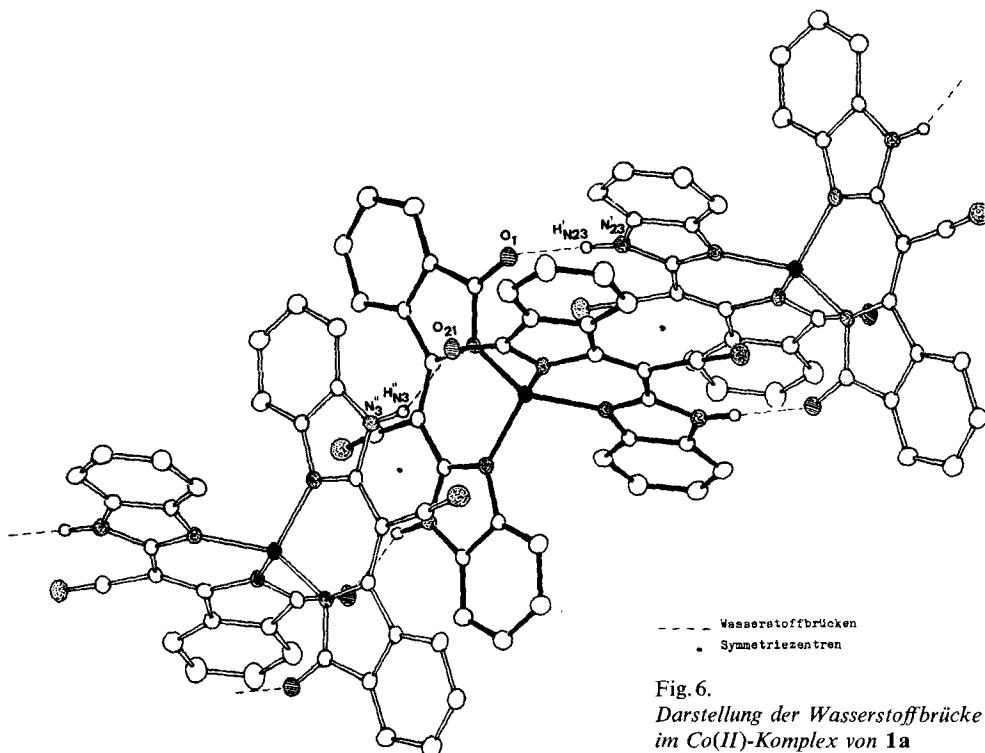


Fig. 6.  
Darstellung der Wasserstoffbrücke  
im Co(II)-Komplex von 1a

beim Benzimidazol nur 1,31 Å. Der zweite Teil des Liganden steht, was Winkel und Abstände anbetrifft, in sehr guter Übereinstimmung mit Phthalimid selbst.

*Debye-Scherrer-Diagramme* haben ergeben, dass der entsprechende Zn(II)-Komplex mit dem Co(II)-Komplex isomorph ist. Es lassen sich auch sehr leicht Mischkomplexe mit einem beliebigen Co-Zn-Verhältnis synthetisieren [15]. Ni(II)- und Cu(II)-Komplexe sind mit diesen beiden Verbindungen nicht isomorph; diese Metall-Ionen haben eine ausgeprägte Tendenz, planare Komplexe zu bilden, so dass vermutlich eine noch stärkere tetraedrische Verzerrung vorliegt als im Co(II)-Komplex. Eine planare Anordnung um das Zentral-Ion ist aber wie bei den 5,5'-disubstituierten Dipyrromethinen, aus sterischen Gründen bei Metall-Ionen der ersten Übergangssreihe, nicht möglich. Interessanterweise bildet Pd(II) mit diesem Liganden einen diamagnetischen (1:2)-Komplex. Offenbar ist das Pd(II)-Ion gross genug, um eine planare Anordnung, die aus elektronischen Gründen stark bevorzugt ist, anzunehmen.

Wir danken Herrn Prof. *A. v. Zelewsky* (Universität Fribourg, CH) für anregende Diskussionen und für die Durchführung von magnetischen Subzeptibilitätsmessungen, den Herren *K. Alt*, *Dres. H. Fritz*, *H. P. Kriemler*, *H. Loeliger* und *W. Padowitz* für die Instrumental- und Elementaranalysen, welche in den physikalischen und mikroanalytischen Laboratorien der *Ciba-Geigy AG* durchgeführt worden sind, und Herrn *E. Grieder* für seine experimentelle Mitarbeit.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Die UV./VIS.-Spektren wurden in DMF aufgenommen; es werden die  $\lambda_{\max}$  in nm, die Absorptionsintensität durch  $\log \epsilon$  (in Klammern) angegeben.

**1. Herstellung der Liganden.** – 1.1. *Herstellung der Liganden 1a–1d nach Methode 1.* 1.1.1. **1a** ( $R = CN$ ;  $X = NH$ ). In 400 ml Dimethylsulfoxid werden 134,4 g (1,05 mol) Phthalodinitril (3) einge-tragen, das Gemisch auf 45–50° erwärmt. Man lässt dann innert 30 Min. 120 ml 30proz. Natronlauge zulaufen und sorgt durch Kühlung, dass die Temperatur nicht über 55° steigt. Nach 2 Std. werden 157,2 g (1,0 mol) 2-Cyanomethyl-benzimidazol (5a) eingetragen, das Gemisch auf 75° erwärmt und 1 Std. unter Röhren auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wird mit 1000 ml Methanol verdünnt, mit 150 ml konz. Salzsäure auf pH 2–3 eingestellt und nochmals 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Der Niederschlag wird bei RT. abfiltriert, mit 800 ml Methanol und 1500 ml heissem Wasser gewaschen und aus Dimethylformamid umkristallisiert. Nach dem Trocknen i. V. bei 100° werden 247,3 g (86,4% bezogen auf 5a) gelbe Nadeln erhalten. – UV./VIS.: 399 (4,30). – MS. 286.

$C_{17}H_{10}N_4O$  (286,29) Ber. C 71,32 H 3,49 N 19,57% Gef. C 71,4 H 3,7 N 19,6%

Nach dem gleichen Verfahren wurden die Liganden **1b–1d** erhalten.

1.1.2. **1b** ( $R = CN$ ;  $X = N-CH_3$ ). Ausbeute 86,6%. – UV./VIS.: 383 (4,07). – MS.: 300.

$C_{18}H_{12}N_4O$  (300,31) Ber. C 71,99 H 4,03 N 18,66% Gef. C 71,7 H 4,2 N 18,5%

1.1.3. **1c** ( $R = CN$ ;  $X = N-CH_2-CH_2-OH$ ). Ausbeute 66,6%. – UV./VIS.: 383 (4,00). – NMR. (360 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 8,53–7,70 (*m*, 8 aromat.H); 4,54 (*t*, 2H, N-CH<sub>2</sub>); 3,78 (*t*, 2H, O-CH<sub>2</sub>). – MS.: 330.

$C_{19}H_{14}N_4O_2$  (330,33) Ber. C 69,08 H 4,27 N 16,96% Gef. C 68,9 H 4,3 N 16,9%

1.1.4. **1d** ( $R = CN$ ;  $X = S$ ). Ausbeute 76,1%. – UV./VIS.: 442 (4,35). – MS.: 303.

$C_{17}H_9N_3OS$  Ber. C 67,31 H 2,97 N 13,85 S 10,56%  
(303,34) Gef. „ 67,1 „ 3,1 „ 14,0 „ 10,7 %

**1.2. Herstellung der Liganden 1e–1g nach Methode 2.** 1.2.1. **1e** ( $R = H$ ;  $X = NH$ ). 26,4 g (0,20 mol) 2-Methyl-benzimidazol (5b) werden in 130 ml N-Methylpyrrolidon mit 38,0 g (0,208 mol) 3-Iminoisoindolinon-hydrochlorid (4) 30 Min. auf 170–175° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in 1500 ml Wasser gegossen, 1/2 Std. nachgerührt und filtriert. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und i. V. bei 100° getrocknet. Dieses Rohprodukt wird in 750 ml Methanol mit 16 ml Natrium-

methylat-Lösung (30,7 Gew.-%) heiß gelöst, die Lösung mit Kohle und Tonsil behandelt und filtriert. Das Filtrat wird bei 60° mit 20 ml Eisessig angesäuert. Der Niederschlag wird bei RT. abfiltriert, mit Methanol und Wasser gewaschen und i.V. bei 100° getrocknet. Man erhält 15,7 g **1e** (29,9% bezogen auf **5b**), gelbes Pulver. – UV./VIS.: 378 (4,42). – MS.: 261.

$C_{16}H_{11}N_3O$  (261,26) Ber. C 73,55 H 4,24 N 16,08% Gef. C 73,3 H 4,3 N 16,2%

Nach demselben Verfahren wurden die Liganden **1f** und **1g** erhalten.

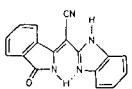
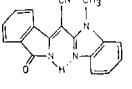
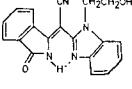
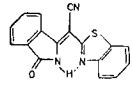
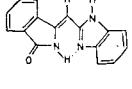
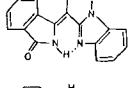
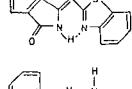
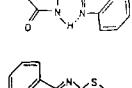
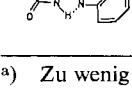
1.2.2. **1f** ( $R=CH_3$ ;  $X=NH$ ). Ausbeute 65,6%. – UV./VIS.: 379 (4,43). – MS.: 275.

$C_{17}H_{13}NaO$  (275,31) Ber. C 74,17 H 4,76 N 15,26% Gef. C 73,9 H 4,7 N 15,3%

1.2.3. **1g** ( $R=H$ ;  $X=S$ ). Ausbeute 46,6%. – UV./VIS.: 386 (4,47). – MS.: 278.

$C_{16}H_{10}N_2OS$  Ber. C 69,04 H 3,62 N 10,07 S 11,52%  
(278,33) Gef. „, 69,1 „, 3,4 „, 10,2 „, 12,0 %

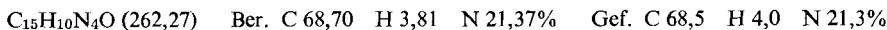
Tabelle 3. Daten der hergestellten Metallkomplexe

Ligand	M	Summenformel	Mol.-Gew.	UV./VIS. $\lambda_{\max} (\log \epsilon)$ , DMF	MS.
	Co	$C_{34}H_{18}CoN_8O_2$	629,51	426 (4,58)	629
	Cu	$C_{34}H_{18}CuN_8O_2$	634,12	425 (4,48)	– <sup>a)</sup>
	Ni	$C_{34}H_{18}N_8NiO_2$	629,28	426 (4,60)	628 ( $M^+$ , $^{58}Ni$ )
	Zn	$C_{34}H_{18}N_8O_2Zn$	635,94	415 (4,71)	634 ( $M^+$ , $^{64}Zn$ )
	Co	$C_{36}H_{22}CoN_8O_2$	657,56	421 (4,53)	657
	Cu	$C_{36}H_{22}CuN_8O_2$	662,17	402–418 (4,48)	661 ( $M^+$ , $^{63}Cu$ )
	Ni	$C_{36}H_{22}N_8NiO_2$	657,34	413 (4,50)	656 ( $M^+$ , $^{58}Ni$ )
	Zn	$C_{36}H_{22}N_8O_2Zn$	664,00	414 (4,67)	662 ( $M^+$ , $^{64}Zn$ )
	Co	$C_{38}H_{26}CoN_8O_4$	717,61	402–422 (4,35)	717
	Cu	$C_{38}H_{26}CuN_8O_4$	722,22	409 (4,47)	– <sup>a)</sup>
	Ni	$C_{38}H_{26}N_8NiO_4$	717,39	412 (4,44)	716 ( $M^+$ , $^{58}Ni$ )
	Zn	$C_{38}H_{26}N_8O_4Zn$	724,05	416 (4,66)	– <sup>a)</sup>
	Co	$C_{34}H_{16}CoN_6O_2S_2$	663,60	430 (4,62)	663
	Cu	$C_{34}H_{16}CuN_6O_2S_2$	668,21	444 (4,60)	667 ( $M^+$ , $^{63}Cu$ )
	Ni	$C_{34}H_{16}N_6NiO_2S_2$	663,37	444 (4,67)	662 ( $M^+$ , $^{58}Ni$ )
	Zn	$C_{34}H_{16}N_6O_2S_2Zn$	670,03	424 (4,70)	668 ( $M^+$ , $^{64}Zn$ )
	Co	$C_{32}H_{20}CoN_6O_2$	579,45	407 (4,67)	– <sup>a)</sup>
	Ni	$C_{32}H_{20}N_6NiO_2$	579,26	400 (4,67)	– <sup>a)</sup>
	Zn	$C_{32}H_{20}N_6O_2Zn$	585,92	384–401 (4,72)	– <sup>a)</sup>
	Co	$C_{34}H_{24}CoN_6O_2$	607,54	403 (4,51)	– <sup>a)</sup>
	Cu	$C_{34}H_{24}CuN_6O_2$	612,15	388 (4,60)	– <sup>a)</sup>
	Ni	$C_{34}H_{24}N_6NiO_2$	607,32	393 (4,56)	– <sup>a)</sup>
	Zn	$C_{34}H_{24}N_6O_2Zn$	613,98	407 (4,61)	– <sup>a)</sup>
	Co	$C_{32}H_{18}CoN_4O_2S_2$	613,58	392, 412 (4,63)	613
	Ni	$C_{32}H_{18}N_4NiO_2S_2$	613,35	386 (4,63)	612 ( $M^+$ , $^{58}Ni$ )
	Zn	$C_{32}H_{18}N_4O_2S_2Zn$	620,01	404 (4,65)	618 ( $M^+$ , $^{64}Zn$ )
	Co	$C_{30}H_{18}CoN_8O_2$	581,46	– <sup>b)</sup>	581
	Cu	$C_{30}H_{18}CuN_8O_2$	586,07	– <sup>b)</sup>	– <sup>a)</sup>
	Ni	$C_{30}H_{18}N_8NiO_2$	581,25	– <sup>b)</sup>	580 ( $M^+$ , $^{58}Ni$ )
	Zn	$C_{30}H_{18}N_8O_2Zn$	587,91	– <sup>b)</sup>	586 ( $M^+$ , $^{64}Zn$ )
	Co	$C_{30}H_{16}CoN_6O_2S_2$	615,45	– <sup>b)</sup>	615
	Cu	$C_{30}H_{16}CuN_6O_2S_2$	620,05	– <sup>b)</sup>	619 ( $M^+$ , $^{63}Cu$ )
	Ni	$C_{30}H_{16}N_6NiO_2S_2$	615,22	394 (4,52)	614 ( $M^+$ , $^{58}Ni$ )
	Zn	$C_{30}H_{16}N_6O_2S_2Zn$	621,99	– <sup>b)</sup>	620 ( $M^+$ , $^{64}Zn$ )

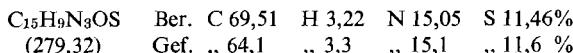
a) Zu wenig flüchtig.

b) Zu schwer löslich.

**1.3. Herstellung der Liganden **2a** und **2b** nach Methode 3.** 1.3.1. **2a** ( $X=NH$ ). 13,3 g (0,10 mol) 2-Amino-benzimidazol (**6a**) und 19,0 g (0,104 mol) 3-Iminoisoindolinon-hydrochlorid (**4**) werden in 150 ml Äthylenglykolmonoäthyläther unter Röhren 3 Std. auf 130° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT. wird der Niederschlag abfiltriert, mit Methanol und Wasser gut ausgewaschen und bei 100° i. V. getrocknet. Man erhält 19,8 g **2a** (75,5% bezogen auf **6a**), gelbes Pulver. – UV./VIS.: 370 (4,29). – MS.: 262.



1.3.2. **2b** ( $X=S$ ). Unter denselben Bedingungen wie **2a** wurde **2b** aus 2-Amino-benzthiazol (**6b**) synthetisiert. Ausbeute 74,5%. – UV./VIS.: 388 (4,23). – MS.: 279.



**2. Herstellung der Metallkomplexe.** – 2.1. *Allgemeine Arbeitsvorschrift.* 0,02 mol des Liganden werden in 100 ml eines Lösungsmittels wie Dimethylformamid, Glykolmonomethyläther oder Diäthylenglykolmonomethyläther mit 0,011 mol des entsprechenden Metallacetates 15 Std. auf 140–145° unter Röhren erhitzt. Der ausgefallene Metallkomplex wird heiß abfiltriert, mit wenig des obigen Lösungsmittels, dann mit Methanol und heißem Wasser ausgewaschen und bei 100° i. V. getrocknet. Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ. Diese Metallkomplexe stellen Pigmente mit Nuancen zwischen Grüngelb und Orangegegelb dar. Die Elementaranalysen stimmen mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein (C: ± 0,30%; H: ± 0,15%; N: ± 0,20%; S: ± 0,10%; M (=Metall): ± 0,35%).

2.2. *Umsetzung von Co(III)-Acetylacetonat mit **1a**.* 49,7 g (0,174 mol) **1a** werden in 850 ml Diäthylenglykolmonomethyläther mit 33,7 g (0,095 mol) Co(III)-Acetylacetonat 15 Std. unter Röhren auf 180° erhitzt. Das heiße Gemisch wird bei ca. 150° abfiltriert, der Filterrückstand mit heißem *o*-Dichlorbenzol, kaltem Methanol und heißem Wasser ausgewaschen und i. V. bei 100° getrocknet. Man erhält den Co(II)-Komplex von **1a** in 96,1% Ausbeute (52,7 g) bezogen auf **1a**. Die physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften des so erhaltenen Komplexes stimmen mit denjenigen der Verbindung aus Co(II)-Acetat und **1a** überein.

**3. Kristalldaten und Strukturbestimmung des Co(II)-Komplexes von **1a**.** – Formel  $\text{C}_{34}\text{H}_{18}\text{CoN}_8\text{O}_2$ , Raumgruppe  $C_{2h}$ ;  $a=24,959$  (5),  $b=12,985$  (2),  $c=17,387$  (3) Å,  $\beta=96,50$  (2)°,  $Z=8$ . Die Intensitätsmessungen erfolgten auf einem computergesteuerten Picker-FACS-I 4-Kreis-Diffraktometer.

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst. Blockdiagonale Verfeinerungen mit anisotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Quadranten konvergierten bei  $R=0,05$ . Tabellen mit Angaben über Koordinaten und Strukturfaktoren können bei G. R. bezogen werden.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. A. L'Eplattenier & A. Pugin, Helv. 58, 917 (1975).
- [2] C. Frey (Ciba-Geigy), DOS 2.359.791 (1974).
- [3] C. Frey & J. v. d. Crone (Ciba-Geigy), DOS 2.546.038 (1976).
- [4] W. O. Jones (ICI), USP 2.537.352 (1947).
- [5] J. A. Elvidge & R. P. Linstead, J. chem. Soc. 1952, 5000.
- [6] P. F. Clark, J. A. Elvidge & R. P. Linstead, J. chem. Soc. 1953, 3593; 1954, 2490.
- [7] J. Kranz, Chem. Ber. 100, 2261 (1967).
- [8] Y. Murakami & K. Sakata, Inorg. chim. Acta 2, 273 (1968).
- [9] Y. Murakami, Y. Matsuda & K. Iiyama, Chem. Letters 1972, 1069.
- [10] R. L. Carlin, in 'Transition Metal Chemistry' vol. 1, p. 20, Marcel Dekker, New York 1965.
- [11] D. Nicholls, in 'Comprehensive Inorganic Chemistry' vol. 3, p. 1152 (ed. J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm & A. F. Trotman-Dickenson), Pergamon Press, Oxford-Paris-New York-Frankfurt 1973.
- [12] Y. Murakami & K. Sakata, Bull. chem. Soc. Japan 47, 3025 (1974).
- [13] L. J. Guggenberger, C. T. Prewitt, P. Meakin, S. Trofimienko & J. P. Jesson, Inorg. Chemistry 12, 508 (1973).
- [14] C. H. Wei, Inorg. Chemistry 11, 1100 (1972).
- [15] A. v. Zelewsky, C. Frey & F. L'Eplattenier (Ciba-Geigy), DOS 2.546.037 (1976).