Pseudo-oktaedrische Kobalt(II)- und Nickel(II)-Komplexe mit Guajakol, Vanillin und Iovanillin als Chelatliganden

Pseudo Octahedral Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes with Guajacole, Vanilline and Iovanilline as Chelate Ligands

HANS G. BIEDERMANN und KARL E. SCHWARZHANS

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. 26 b, 531—534 [1971]; eingegangen am 7. April 1971)

Cobalt(II) and Nickel(II) complexes of guajacole, vanilline and isovanilline were prepared. The coordinated ligand atoms were determined by IR- and NMR-spectroscopy. Spin densities indicating reactive ligand sites to which radicals can be attached were determined by NMR-spectroscopy.

Guajakol (*o*-Methoxyphenol), Vanillin (3-Methoxy-4-hydroxy-benzaldehyd) und Iovanillin (2-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd) wurden als Chelatliganden in pseudo-oktaedrische Kobalt(II)- und Nickel(II)-Komplexe eingeführt. Aus den ¹H-KMR-Spektren der erhaltenen Komplexe konnten Aussagen über den Grad der Delokalisierung der ungepaarten Elektronen in das Ligandensystem gewonnen werden. Es ist dies von Interesse, da Stellen hoher Spindichte in Komplexmolekülen die Ansatzpunkte für radikalische Reaktionen an solchen Verbindungen zu sein scheinen^{1,2}. Insbesondere sollte die ¹H-KMR-Signalverschiebung der Protonen der jeweiligen Methoxygruppe der drei verschiedenen Liganden im Komplex beachtet werden, da diese Gruppe dem Zentralmetallion sehr nahe steht und somit besonders stark dem Einfluß des paramagnetischen Metallions ausgesetzt ist³.

Guajakol als Komplexligand

Eine methanolische Lösung von *o*-Methoxyphenol (Guajakol) wurde mit Hexaquo-kobaltdichlorid bzw. -nickeldichlorid versetzt. Die zwei Mole Wasser in den pulverförmig ausgefallenen Bis(*o*-methoxyphenolato)-diaquo-metall(II)-Komplexen⁴ wurden in einer Verdrängungsreaktion gegen Pyridin, β - und γ -Picolin ausgetauscht.

Vanillin und Iovanillin als Komplexligand

Unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen wurden die Komplexe Bis(3-methoxy-4-hydroxy-benzaldehydato)- bzw. Bis(2-hydroxy-3-methoxy-benzaldehydato)-bis(pyridin)- bzw. -bis(picolin)-kobalt(II) und -nickel(II) erhalten.

Bei der Einführung von Pyrazin statt Pyridin bzw. den Picolinen in die Verbindung Bis(3-methoxy-4-hydroxy-benzaldehydato)-diaquo-kobalt(II) wurde der Komplex Bis(3-methoxy-4-hydroxy-benzaldehydato)-mono(pyrazin)-kobalt(II) isoliert. Magnetische Messungen an der offenbar Pyrazinbrücken enthaltenden polymeren Verbindung zeigen Spinabpaarung in Abhängigkeit von der Temperatur⁵.

IR-Spektren

In den IR-Spektren sämtlicher Komplexe tritt die ν -OH der freien Liganden nicht mehr auf. In den Verbindungen, die das Guajakolanion als Chelatliganden enthalten, sinken die Absorptionen der Methoxygruppe, die im freien Liganden bei 1025 cm⁻¹ und 1255 cm⁻¹ liegen, um jeweils 10 Wellenzahlen ab. Das gleiche Bild zeigen die IR-Spektren der das Vanillinanion als Liganden enthaltenden Komplexe. Zudem tritt keine Änderung in der Lage der ν -CO bei der komplexen Bindung des Vanillins auf, sie findet sich im freien und gebundenen Liganden bei 1665 cm⁻¹. Sowohl Guajakol wie Vanillin sind demnach im Komplex über den Sauerstoff der Methoxygruppe an das Zentralmetallion koordiniert.

Im Gegensatz zum Vanillin sinkt bei der Komplexierung des Iovanillins die ν -CO von 1640 cm⁻¹ auf 1615 cm⁻¹ ab. Ebenfalls werden die Absorp-

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. K. E. SCHWARZHANS, Anorgan.-Chem. Laboratorium d. T. U. München, D-8000 München 2, Arcisstr. 21.

¹ H. G. BIEDERMANN u. K. E. SCHWARZHANS, Angew. Chem. 82, 640 [1970]; Angew. Chem. int. Edit. 9, 640 [1970].

² H. G. BIEDERMANN, G. ROSSMANN u. K. E. SCHWARZHANS, Z. Naturforsch. 26 b, 78 [1971].

³ K. E. SCHWARZHANS, Angew. Chem. 82, 975 [1970]; Angew. Chem. int. Edit. 9, 946 [1970].

⁴ J. I. BULLOCK u. S. L. JONES, J. chem. Soc. [London] 1970, 2472.

⁵ H. G. BIEDERMANN, P. K. BURKERT u. K. E. SCHWARZHANS, Z. Naturforsch. 26 b, 482 [1971].

tionen der Methoxygruppe wieder um einige Wellenzahlen ins langwelligere Gebiet verschoben.

Trotz der geringen Abnahme der ν -CO im Vergleich zu ähnlich gebauten Salicylaldehydato-metall(II)-Komplexen, bei denen die ν -CO bei der komplexen Bindung um über 50 Wellenzahlen sinkt⁶, ist es plausibel, anzunehmen, daß die Koordination des Isovanillins an das Zentralmetallion über den Sauerstoff der Aldehydgruppe erfolgt.

¹H-KMR-Spektren

Die Protonenresonanzspektren der paramagnetischen Komplexe wurden in CDCl₃ aufgenommen und auf bekannte Weise^{2,3} zugeordnet. In Tab. 1 sind die Signalverschiebungen gemessen gegen internes TMS angegeben.

Vergleicht man die Signalverschiebungen der aromatischen Protonen der beschriebenen Komplexe miteinander, so wird deutlich, daß in den aromatischen Ringen der drei verschiedenen koordinierten Liganden praktisch die gleiche Verteilung von ungepaarter Elektronendichte (Spindichte) vorliegt. Die aufgeführten Signalverschiebungen unterscheiden sich ferner nur geringfügig von denen, die schon für die entsprechenden Komplexe des Salicylaldehyds, des Salicylsäuremethylesters und des *o*-Nitrophenols berichtet wurden^{2,3}. Demnach spielt bei dem Delokalisierungs-Mechanismus, der ungepaarte

Elektronendichte vom paramagnetischen Zentralmetallion auf den aromatischen Ring des jeweiligen Chelatliganden bringt, die Art der funktionellen Gruppe, die in *ortho*-Stellung zu der an das Zentralmetallion gebundenen phenolischen Gruppe steht, nur eine untergeordnete Rolle. Die Spinübertragung vom Metall in den aromatischen Ring findet also fast ausschließlich über die phenolische Funktion statt.

Sowohl bei den Komplexen des Vanillins wie auch bei denen des Guajakols mit Kobalt(II) und Nickel(II) als Zentralmetall unterscheidet sich die Verschiebung des Protonenresonanz-Signals der Protonen der Methoxygruppe wesentlich von der der entsprechenden Verbindungen des Isovanillins. Dies weist ebenso wie die bereits diskutierten IR-Spektren darauf hin, daß das Isovanillin über die CO-Gruppe der Aldehydfunktion und nicht wie das Guajakol und das Vanillin über die Methoxygruppe an das Zentralmetallion koordiniert ist. Die ¹H-KMR-Signale der Methoxygruppen des komplex gebundenen Guajakols und Vanillins sind im Vergleich zu denen des ebenfalls komplex gebundenen Isovanillins um 30 bis 50 ppm nach tieferen Feldern verschoben.

Diese Ergebnisse stimmen überein mit den Erfahrungen, die bei der Entmethylierung von Vanillin mit AlCl₃ gewonnen werden konnten⁷. Die Ent-

Verbindung *	Axialligand						Chelatligand					
	α -H	β -H	γ -H	CH ₃	O—CH ₃	Ald—H	C ₂ —H	C ₃ —H	C ₄ —H	C ₅ —H	C ₆ —H	
Co(Van) ₂ (Py) ₂	— 150	— 24	+ 3,5		+ 26	— 12	+ 3,5			— 80	— 49	
Co(Van) ₂ (β -Pic) ₂	— 150	— 29,5	+ 2	— 1,5	+ 22,5	— 13,5	+ 0,5			— 78	— 49,5	
Co(Van) ₂ (γ -Pic) ₂	— 151	— 27,5		+ 13,5	+ 19,5	— 14	— 1,5			— 77,5	— 50,5	
Co(IVan) ₂ (Py) ₂	— 117	— 19	+ 2,5		— 23	— 345			— 53,5	— 9,5	?	
Co(IVan) ₂ (β -Pic) ₂	— 128	— 21,5	+ 4	— 1,5	— 25	— 345			— 51	— 8,5	— 1	
Co(IVan) ₂ (γ -Pic) ₂	— 120	— 19,5		+ 18,5	?	— 348			— 55	— 8,5	?	
Co(Guaj) ₂ (Py) ₂	— 120	— 13	?		+ 35					— 54	— 92	
Co(Guaj) ₂ (β -Pic) ₂	— 136	— 15	?	0	+ 34			im Bereich von + 10 bis — 10 ppm		— 52	— 89	
Co(Guaj) ₂ (γ -Pic) ₂	— 139	— 15		+ 16	+ 33					— 52	— 88	
Ni(Van) ₂ (Py) ₂	— 133	— 41	— 17		— 31	— 13	— 2,5			— 17	— 25,5	
Ni(Van) ₂ (β -Pic) ₂	— 135	— 43	— 15	— 9	— 30	— 12	— 4			— 17	— 25	
Ni(Van) ₂ (γ -Pic) ₂	— 132	— 40		+ 7	— 31,5	— 13	— 2			— 17,5	— 26	
Ni(IVan) ₂ (Py) ₂	— 105	— 27	— 13		— 4,5	— 386			— 33	— 6,5	— 6,5	
Ni(IVan) ₂ (β -Pic) ₂	— 108	— 36,5	— 14	— 8	— 5	— 381			— 33	— 7	— 7	
Ni(IVan) ₂ (γ -Pic) ₂	— 113	— 24		+ 6	— 5	— 383			— 33,5	— 7	— 7	
Ni(Guaj) ₂ (Py) ₂	— 137	— 43,5	— 9,5		— 33,5			?	— 17	— 27	— 17	
Ni(Guaj) ₂ (β -Pic) ₂	— 137	— 44,5	— 8,5	— 9	— 32,5			— 4	— 15	— 25,5	— 17	
Ni(Guaj) ₂ (γ -Pic) ₂	— 137	— 41		+ 9,5	— 31,5			?	— 15	— 25	— 17	

Tab. 1. ¹H-KMR-Signalverschiebungen der untersuchten Bis(chelat)-bis(N-Heterocyclus)-metall(II)-Komplexe in ppm (rel. zu internem TMS bei 100 MHz). * Van = Vanillinanion, IVan = Isovanillinanion, Guaj = Guajakolanion, Py = Pyridin, Pic = Picolin.

⁶ H. G. BIEDERMANN u. K. E. SCHWARZHANS, Z. Naturforsch. **25b**, 1056 [1970].

⁷ L. u. M. FIESER, Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1965, S. 1011.

methylierungs-Reaktion ist nicht auf das Iovanillin übertragbar, offenbar wird das Aluminium des AlCl_3 durch die CO-Gruppe der Aldehydfunktion koordinativ gebunden, d. h. es bildet sich ein, dem Kobalt(II)- oder Nickel(II)-Komplex des Iovanillins entsprechender, Aluminium(III)-Komplex.

Ein weiterer Beweis für die Koordination des Iovanillins über die CO-Gruppe der Aldehydfunktion an das jeweilige Zentralmetallion ist die starke Verschiebung des ^1H -KMR-Signals der aldehydischen Protonen der paramagnetischen Komplexe. Die Verschiebung ist von der selben Größenordnung wie sie für die entsprechenden Protonen der reinen Salicylaldehydato-metall(II)-Komplexe des Kobalts und Nickels gefunden wurde³.

Die Signalverschiebungen der Protonen der in Axialstellung zu den Chelatliganden stehenden Pyridin- bzw. Picolinliganden sind durchwegs stark nach tieferen Feldern verschoben. Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, sind die Signalverschiebungen der Protonen der Axialliganden bei den Komplexen des Guajakols und des Vanillins größer als bei den Komplexen des Iovanillins. Dies läßt auf eine bessere koordinative Bindung des Pyridins bzw. Picolins in diesen Verbindungen schließen. Dies hat zur Folge, daß bei den Komplexen des Nickel(II) mit

Guajakol und Vanillin kein schneller Austausch der Axialliganden Pyridin bzw. Picolin mit einem Überschuß des betreffenden Liganden erfolgt. Im ^1H -KMR-Spektrum dieser Verbindungen erscheinen bei Anwesenheit von überschüssigem Pyridin bzw. Picolin getrennte Signale für den komplexierten und den freien Liganden. Im Gegensatz hierzu findet jedoch bei den das Iovanillinanion als Chelatligand enthaltenden Nickel(II)-Komplexen ein schneller Austausch bei Zugabe von überschüssigem Axialliganden statt. Im ^1H -KMR-Spektrum erscheinen ausgemittelte Signale für den koordinierten und den freien Liganden. Dieses Verhalten zeigen auch alle Salicylaldehydato-metall(II)-Komplexe mit Pyridin oder Picolin als Axialliganden.

Magnetische Momente

Die magnetischen Momente aller beschriebenen Komplexe des Guajakols, Vanillins und Iovanillins wurden nach EVANS⁸ KMR-spektroskopisch in Lösung bestimmt. Sie liegen für die Kobalt(II)-Komplexe zwischen 4,8 BM und 5,2 BM, für die Nickel(II)-Komplexe zwischen 2,9 BM und 3,4 BM und zeigen damit keinerlei Abweichung von den für pseudo-oktaedrische Komplexe des Kobalt(II) und Nickel(II) zu erwartenden Werten.

Verbindung*	C [%]	berechnet H [%]	N [%]	C [%]	gefunden H [%]	N [%]	Farbe
$\text{Co}(\text{Guaj})_2(\text{Py})_2$	62,2	5,22	6,05	62,5	5,31	6,37	grün
$\text{Co}(\text{Guaj})_2(\beta\text{-Pic})_2$	63,5	5,74	5,70	63,9	5,74	5,50	grün
$\text{Co}(\text{Guaj})_2(\gamma\text{-Pic})_2$	63,5	5,74	5,70	63,8	5,91	5,53	grün
$\text{Ni}(\text{Guaj})_2(\text{Py})_2$	62,2	5,22	6,05	62,8	5,53	6,24	blaugrün
$\text{Ni}(\text{Guaj})_2(\beta\text{-Pic})_2$	63,6	5,74	5,70	63,0	5,61	5,66	blaugrün
$\text{Ni}(\text{Guaj})_2(\gamma\text{-Pic})_2$	63,6	5,74	5,70	63,1	5,42	5,80	blaugrün
$\text{Co}(\text{Van})_2(\text{Py})_2$	60,1	4,66	5,39	60,0	4,79	5,49	braun
$\text{Co}(\text{Van})_2(\beta\text{-Pic})_2$	61,4	5,15	5,12	61,2	5,25	5,42	tiefgrün
$\text{Co}(\text{Van})_2(\gamma\text{-Pic})_2$	61,4	5,15	5,12	60,8	5,26	5,44	tiefgrün
$\text{Ni}(\text{Van})_2(\text{Py})_2$	60,1	4,66	5,39	58,6	4,85	4,97	grün
$\text{Ni}(\text{Van})_2(\gamma\text{-Pic})_2$	61,5	5,15	5,12	60,9	5,52	5,09	grün
$\text{Co}(\text{IVan})_2(\text{Py})_2$	60,1	4,66	5,39	59,9	4,59	5,20	hellbraun
$\text{Co}(\text{IVan})_2(\beta\text{-Pic})_2$	61,4	5,15	5,12	61,6	5,16	4,97	braun
$\text{Co}(\text{IVan})_2(\gamma\text{-Pic})_2$	61,4	5,15	5,12	60,7	5,17	4,81	braun
$\text{Ni}(\text{IVan})_2(\text{Py})_2$	60,2	4,66	5,40	59,7	4,33	5,66	hellgrün
$\text{Ni}(\text{IVan})_2(\beta\text{-Pic})_2$	61,5	5,15	5,12	61,5	5,42	4,85	grün
$\text{Ni}(\text{IVan})_2(\gamma\text{-Pic})_2$	61,5	5,15	5,12	60,6	5,41	4,68	grün

Tab. 2. Analysenwerte der dargestellten Bis(chelat)-bis(N-Heterocyclus)-metall(II)-Komplexe. * Guaj = Guajakolanion, Van = Vanillinanion, IVan = Iovanillinanion, Py = Pyridin, Pic = Picolin.

⁸ D. F. EVANS, J. chem. Soc. [London] 1959, 2003.

Experimenteller Teil

Die ^1H -KMR-Spektren wurden mit einem Varian HA 100 aufgenommen und die magnetischen Messungen an einem Varian A 60 durchgeführt. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman IR 10.

Darstellung der Verbindungen

In Tab. 2 sind die dargestellten Verbindungen mit ihren Analysenwerten zusammengestellt. Im folgenden ist eine Vorschrift, vertretend für die Darstellung aller Verbindungen, angegeben.

Eine methanolische Lösung von 0,01 Mol Hexaquo-kobaltdichlorid wird mit 0,02 Mol des Chelatliganden (Guajakol, Vanillin oder Isovanillin) und 0,02 Mol NaOH (6 N wäßrige Lösung) versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und Me-

thanol gewaschen und im Vakuum (1 Torr) getrocknet. Der auf diese Weise erhaltene Bis(chelat)-diaquo-kobalt(II)-Komplex wird in einer möglichst kleinen Menge frisch dest. N-Heterocyclus (Pyridin, β -Picolin oder γ -Picolin) bei etwa 100 °C gelöst und die Lösung heiß filtriert. Beim Erkalten fällt der Bis(chelat)-bis(N-Heterocyclus)-kobalt(II)-Komplex feinkristallin aus. Durch vorsichtiges Einengen der Lösung kann die Ausbeute wesentlich erhöht werden. Nach dem Abfiltrieren wird das feinkristalline Produkt im Vakuum (1 Torr) bei Raumtemperatur von überschüssigem N-Heterocyclus befreit. Die Darstellung der Nickel(II)-Komplexe erfolgt analog.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Zur Kenntnis der Phasen CaLiSi_2 und CaLiGe_2

On the Phases CaLiSi_2 and CaLiGe_2

WIKING MÜLLER, HERBERT SCHÄFER und ARMIN WEISS

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. 26 b, 534—536 [1971]; eingegangen am 15. März 1971)

The isotypic phases CaLiSi_2 and CaLiGe_2 have been prepared and investigated crystallographically. The silicon- resp. germanium atoms forms of infinite plane zig-zag-chains. The relations to the hitherto investigated ternary calcium lithium silicides and germanides as well as to CaSi and CaGe are discussed.

In früheren Veröffentlichungen haben wir über eine Reihe neuer Verbindungen in den Dreistoffsystemen Ca-Li-Si und Ca-Li-Ge berichtet¹⁻³. Es gelang uns nun, die bisher unbekannten Phasen CaLiSi_2 und CaLiGe_2 darzustellen und ihre Kristallstruktur aufzuklären.

Die Phase CaLiSi_2 entsteht nahezu rein, wenn ein Gemenge von technischem CaSi_2 und Lithium im Molverhältnis 1 : 1 im Eisentiegel unter Argon ca. 20 Min. auf 1000 °C erhitzt wird. Sie kristallisiert in Form von langen Nadeln, die einen grauen, metallischen Glanz aufweisen. Die Kristalle sind gegen Wasser stabil und werden erst von Säuren zersetzt.

Die Analyse ausgelesener Einkristalle ergab 38,2 Gew.-% Calcium (komplexometrisch; theoret. 38,9 Gew.-%) und 6,9 Gew.-% Lithium (flammenphotometrisch; theoret. 6,7 Gew.-%). Der Siliciumwert 54,9 Gew.-% (theoret. 54,4 Gew.-%) wurde aus der

Differenz zur Einwaage erhalten. Die Dichte wurde an Einkristallen nach der Schwebemethode in einem Bromoform-Toluolgemisch zu 2,09 g/cm³ bestimmt.

Eine isotype Phase CaLiGe_2 entsteht im Gemenge mit Ca_2LiGe_3 ³ und $\text{Ca}_{0,9}\text{Li}_{0,13}\text{Ge}_{1,97}$ ¹, wenn CaGe_2 und Lithium im Molverhältnis 1 : 1 im Eisentiegel 15 Min. auf 1000 °C erhitzt werden. Sie kristallisiert wie CaLiSi_2 in langen Nadeln von grauem metallischem Glanz, zerfällt aber an feuchter Luft rasch zu einem orangebraunen Pulver.

Nach Einkristallaufnahmen kristallisieren die beiden Phasen orthorhombisch. Auf Grund der Interferenzbedingungen (Reflexe ($o k l$) nur vorhanden für $k + l = 2n$ und Reflexe ($h k o$) nur vorhanden für $h = 2n$) stehen die Raumgruppen $Pnma - D_{2h}^{16}$ und $Pna2_1 - C_{2v}^9$ zur Wahl. Es sind 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle vorhanden (röntgenographische Dichte von $\text{CaLiSi}_2 = 2,11 \text{ g/cm}^3$).

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. H. SCHÄFER, Institut f. Anorgan. Chemie d. Univ. München, D-8000 München 2, Meiserstr. 1.

¹ W. MÜLLER, H. SCHÄFER u. A. WEISS, Z. Naturforsch. 25 b, 431 [1970].

² W. MÜLLER, H. SCHÄFER u. A. WEISS, Z. Naturforsch. 25 b, 1372 [1970].

³ W. MÜLLER, H. SCHÄFER u. A. WEISS, Z. Naturforsch. 26 b, im Druck.