

## Reaktionen des Bis(salicylaldehydato)-bis(aquo)-kobalt(II) mit organischen *N*-Heterocyclen

H. G. BIEDERMANN und K. E. SCHWARZHANS

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **25 b**, 1056—1057 [1970]; eingegangen am 23. Juli 1970)

Bis(salicylaldehydato)-bis(aquo)-kobalt(II) wurde in einer Verdrängungsreaktion mit stickstoffhaltigen organischen Ringsystemen umgesetzt. Die eingesetzten *N*-Heterocyclen sind neben den isolierten Endprodukten und deren nach der Methode von EVANS<sup>1</sup> bestimmten magnetischen Momenten in Tab. 1 aufgeführt.

eingesetzter <i>N</i> -Heterocyclus	isoliertes Produkt*	magnetisches Moment [BM]
Pyrimidin	Co(sal) <sub>2</sub> (pyrimidin) <sub>2</sub>	4,5
Pyridazin	Co(sal) <sub>2</sub> (pyridazin)	4,85
Pyrazin	Co(sal) <sub>2</sub> (pyrazin) <sub>2</sub>	5,25
Pyrazin	Co(sal) <sub>2</sub> (pyrazin)	5,17
Chinoxalin	Co(sal) <sub>2</sub> (chinoxalin) <sub>2</sub>	
Pyridin	Co(sal) <sub>2</sub> (pyridin) <sub>2</sub> <sup>2</sup>	4,55
Thiazol	Co(sal) <sub>2</sub> (thiazol) <sub>2</sub>	4,95
Benzothiazol	Co(sal) <sub>2</sub> (benzothiazol) <sub>2</sub>	4,85
Morpholin	Co(sal) <sub>2</sub> (morpholin)	4,9
Morpholin	Co(sal) <sub>2</sub> (morpholin) <sub>2</sub>	
Morpholin	Co(sal) <sub>2</sub> (morpholin) <sub>4</sub>	4,8
Piperidin	Co(sal) <sub>2</sub> (piperidin)	4,85
Pyrazol	Co(pyrazol) <sub>2</sub>	
Imidazol	Co(C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
Triazol (sym.)	Co(C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · CH <sub>3</sub> OH	
Tetrazol	Co(CHN <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · CH <sub>3</sub> OH	

Tab. 1. Dargestellte Verbindungen und ihre experimentell bestimmten magnetischen Momente.

\* Co(sal)<sub>2</sub> = Bis(salicylaldehydato)-kobalt(II).

Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß — neben einer Verdrängung des Axialliganden Wasser — bei allen Reaktionen, bei denen ein Heterocyclus eingesetzt wurde, der über azide Protonen verfügt, die Phenolfunktion des Salicylaldehydliganden angegriffen wurde. Die hierbei erhaltenen Endprodukte aus den Umsetzungen mit Triazol und Tetrazol waren nicht frei von Lösungsmittelresten isolierbar.

Die in Lösung bestimmten magnetischen Momente der Verbindungen zeigen insgesamt die für pseudo-oktaedrische Kobalt(II)-Komplexe zu erwartenden Werte<sup>3</sup>. <sup>1</sup>H-KMR-Spektren in Lösung waren von den meisten der in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen wegen der durchwegs geringen Löslichkeit nur schwer erhältlich. So zeigt beispielsweise das Protonenresonanzspektrum von Bis(salicylaldehydato)-(pyridazin)-kobalt(II), aufgenommen in CDCl<sub>3</sub>, für das Signal der aldehydischen Protonen eine *K*night-Verschiebung von

407 ppm nach tieferen Feldern. Auch das <sup>1</sup>H-KMR-Spektrum von Bis(salicylaldehydato)-bis(benzothiazol)-kobalt(II), aufgenommen im festen Zustand, weist Verschiebungsdifferenzen von über 400 ppm auf. Die einzelnen Protonenresonanzsignale des Festkörperspektrums konnten nicht zugeordnet werden, jedoch deutet sowohl das Lösungs- wie auch das Festkörperspektrum auf eine starke Delokalisation der ungepaarten Elektronen des Zentralmetallions in die Liganden hin<sup>4</sup>.

Die IR-Spektren der Komplexe zeigen ein Absinken der  $\nu$ -CO des Salicylaldehyds im Komplex um bis zu 50 cm<sup>-1</sup> im Vergleich zum ungebundenen Liganden. Dieser Effekt tritt in verstärktem Maß auch für die  $\nu$ -NH der Heterocyclen Morpholin und Piperidin auf, sie finden sich im IR-Spektrum der Komplexe um bis zu 130 cm<sup>-1</sup> nach tieferen Wellenzahlen verschoben, was auf eine gute koordinative Bindung schließen läßt.

Von den Verbindungen Bis(salicylaldehydato)-(pyridazin)-kobalt(II), Bis(salicylaldehydato)-(morpholin)-kobalt(II) und Bis(salicylaldehydato)-(piperidin)-kobalt(II) wurden Reflexionsspektren aufgenommen und mit denen der Ausgangsverbindung bzw. des Bis(salicylaldehydato)-bis(pyridin)-kobalt(II) verglichen. Aus dem Vergleich der UV-Spektren der Verbindungen geht eindeutig hervor, daß für alle 5 Komplexe pseudo-oktaedrische Koordination vorliegt. In der Tab. 2 sind die Reflexionsspektren der 5 Verbindungen angegeben, sie zeigen nur geringe Differenzen in der Lage ihrer Maxima.

Verbindung	Maxima der Reflexionsspektren in [cm <sup>-1</sup> ]				
Co(sal) <sub>2</sub> (morpholin)	8700	9000	10200	17800	25000
Co(sal) <sub>2</sub> (piperidin)	8700	9000	10100	17000	25000
Co(sal) <sub>2</sub> (pyridazin)	8800	9600		17600	25000
Co(sal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	8700	9350	10500	18600	25000
Co(sal) <sub>2</sub> (pyridin) <sub>2</sub>	8800	9500	10400	17700	23500

Tab. 2. Reflexionsspektren.

### Experimenteller Teil

Die <sup>1</sup>H-KMR-Spektren wurden mit einem Varian HR 100, die IR- und UV-Messungen mit einem Beckman IR 10 bzw. DK 2 aufgenommen.

### Darstellung der Verbindungen

Bis(salicylaldehydato)-bis(aquo)-kobalt(II) wurde entweder im reinen (geschmolzenen) Heterocyclus oder in einer Lösung des entsprechenden Heterocyclus unter Erwärmen gelöst. In allen Fällen wurde der *N*-Heterocyclus im Überschuß eingesetzt. Wenn das Verhältnis der Ausgangsverbindung zum eingesetzten *N*-Heterocyclus bei der Darstellung zu beachten ist, so

<sup>1</sup> D. F. EVANS, J. chem. Soc. [London] **1959**, 2003.

<sup>2</sup> Dissertation W. GRETNER, Technische Hochschule München, 1969.

<sup>3</sup> P. W. SELWOOD, Magnetochemistry, Interscience Publ., Inc., New York 1956.

<sup>4</sup> H. J. KELLER u. K. E. SCHWARZHANS, Angew. Chemie **82**, 227 [1970].

Verbindung	ber.:	Analysenwerte			gef.:	C [%]	H [%]	N [%]	L*	V**
		C [%]	H [%]	N [%]						
Co(sal) <sub>2</sub> (pyridazin)		56,8	3,68	7,35	56,7	4,06	7,76	—	ü	
Co(sal) <sub>2</sub> (pyrazin)		56,8	3,68	7,35	56,9	3,85	7,20	CH <sub>3</sub> OH	1:2	
Co(sal) <sub>2</sub> (pyrazin) <sub>2</sub>		57,2	3,91	12,1	55,6	3,94	10,9	—	ü	
Co(sal) <sub>2</sub> (pyrimidin) <sub>2</sub>		57,2	3,91	12,1	56,1	4,02	11,0	—	ü	
Co(sal) <sub>2</sub> (chinoxalin) <sub>2</sub>		64,2	3,94	10,0	65,8	4,15	10,9	—	ü	
Co(sal) <sub>2</sub> (benzothiazol) <sub>2</sub>		58,8	3,53	4,24	58,9	3,48	4,98	—	ü	
Co(sal) <sub>2</sub> (thiazol) <sub>2</sub>		50,9	3,42	5,96	49,4	3,6	5,8	—	ü	
Co(sal) <sub>2</sub> (morpholin)***		55,6	4,9	3,61	55,6	4,95	3,63	CHCl <sub>3</sub>	1:3	
Co(sal) <sub>2</sub> (morpholin) <sub>2</sub> ***		55,5	5,9	5,90	55,4	5,97	6,25	CHCl <sub>3</sub>	1:8	
Co(sal) <sub>2</sub> (morpholin) <sub>4</sub> ***		55,4	7,09	8,64	55,3	6,98	8,95	—	ü	
Co(sal) <sub>2</sub> (piperidin)***		58,7	5,41	3,61	58,3	5,53	3,46	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1:4	

Tab. 3. Analysenwerte. \* L = Lösungsmittel. \*\* V = Verhältnis von Ausgangsverbindung zu eingesetztem Heterocyclus, ü = Überschuß. \*\*\* Unter Inertgasschutz dargestellt.

ist in Tab. 3 neben den Analysenwerten und dem eventuell verwendeten Lösungsmittel das Molverhältnis Ausgangsverbindung zu eingesetztem Heterocyclus mit angegeben. Das Lösungsmittel und der überschüssige Ligand wurden im Vakuum (0,1 mm Hg) unter gelindem Erwärmen abgezogen, der zurückbleibende Kom-

plex wurde mit absolutiertem Benzol gewaschen und anschließend getrocknet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.