

entstehende Alkohol kontinuierlich im leichten Stickstoffstrom aus der Reaktionslösung vertrieben wird. Man entfernt zunächst das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum und anschließend den überschüssigen Orthoester über eine Vigreux-Kolonne bei 65–70 °C/0.5 Torr, nimmt das Rohprodukt in Diethylether (20 mL) auf, wäscht die organische Phase dreimal mit 5proz. Salzsäure (50 mL) und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (50 mL), trocknet über Magnesiumsulfat, entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum und reinigt durch Destillation. Ausbeuten: 60–85%. **5a:** Ausbeute: 61%, farblose Flüssigkeit, Sdp. 83 °C (2.5 Torr); IR (NaCl): \bar{v} = 1970 cm⁻¹ (=C=), 1740 (C=O); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.28 (t, J = 7.3 Hz, 3 H, CH₃), 1.82 (s, 6 H, 2CH₃), 3.41 (s, 2 H, CH₂), 4.19 (q, J = 7.3 Hz, 2 H, CH₂); ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 14.16, 20.51 (3 CH₃), 44.51 (CH₂), 61.09 (OCH₂), 81.32, 105.76 (2 =C), 169.25 (C=O), 198.74 (=C=). EJ-MS (70 eV): *m/z*: 232 (41) [M⁺ – H].

6: Man versetzt eine Lösung von **5a** [1.0 g, 4.3 mmol] in Ethanol (50 mL, wasserfrei) bei -50°C unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit Natriummethanolat (0.3 g, 4.5 mmol), gelöst in Ethanol (10 mL, wasserfrei). Die farblose Lösung verfärbt sich tiefgelb. Man läßt die Lösung innerhalb von 2 h auf 20°C erwärmen, entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum, nimmt den Rückstand in Hexan (40 mL) auf, läßt 5 min röhren, filtriert und entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum. – Ausbeute: 95–98% [13], gelbe Flüssigkeit; IR (NaCl): $\tilde{\nu}=2040\text{ cm}^{-1}$ ($=\text{C}=\text{C}=$), 1710 ($\text{C}=\text{O}$); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta=1.30$ (t, $J=7.1\text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 2.07, 2.13 (s, 3 H, CH_3), 4.20 (q, $J=7.1\text{ Hz}$, 2 H, CH_2), 5.58 (s, 1 H, $=\text{CH}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta=14.29$, 25.23, 25.85 (3CH_3), 60.66 (CH_2), 93.03 ($=\text{CH}$), 132.20, 154.33, 165.62, 171.52 (3 $=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$); EI-MS (70 eV): m/z : 152 (100) [M^+].

7z: Zu einer Lösung von **5b** [11] (1.0 g, 4 mmol) oder **5e** [11] (1.0 g, 4 mmol) in Acetonitril (80 mL, wasserfrei) gibt man bei -40°C unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß Natriumbis(trimethylsilyl)amid (0.75 g, 4.1 mmol) [und für **7b** zusätzlich Silberacetat (1.34 g, 8 mmol)], läßt innerhalb von 2 h auf 20°C erwärmen, entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum, versetzt den Rückstand mit Hexan (40 mL), röhrt 5 min, filtriert und entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum. **7a**: Ausbeute: 95–98% [13], gelbe Flüssigkeit; IR (NaCl): $\tilde{\nu}=2050\text{ cm}^{-1}$ ($=\text{C}=\text{C}=$), 1710 (C=O) ; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta=1.30\text{ (t, }J=7.1\text{ Hz, 3H, CH}_3)$, $2.04\text{ (s, 6H, 2CH}_3)$, $2.07\text{ (s, 3H, CH}_3)$, $4.19\text{ (q, }J=7.1\text{ Hz, 2H, CH}_2)$; $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta=14.20$, 18.01 , 24.80 , 25.19 (4CH_3), 60.74 (CH_2), 101.79 , 125.69 , 153.18 , 166.74 ($4=\text{C=C=O}$); EI-MS (70 eV): m/z : 166 (100) [M^+]. **7b**: Ausbeute: 95–98% [13], gelbe Flüssigkeit; IR (NaCl): $\tilde{\nu}=2060\text{ cm}^{-1}$ ($=\text{C}=\text{C}=$), 1700 (C=O) ; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta=1.10$ ($t, J=7.3\text{ Hz, 3H, CH}_3$), 2.05 , 2.07 ($s, 3\text{H, CH}_3$), 2.40 ($q, J=7.3\text{ Hz, 2H, CH}_2$), 3.74 ($s, 3\text{H, OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta=12.61$, 25.08 , 25.23 (3CH_3), 24.61 (CH_3), $52.00\text{ (OCH}_3)$, 108.25 , 125.84 , 154.91 , 165.59 , 166.80 ($4=\text{C=C=O}$); EI-MS (70 eV): m/z : 166 (100) [M^+].

Eingegangen am 16. August 1995 [Z 8312]

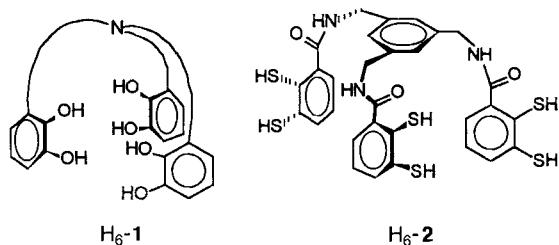
Stichworte: Butatriene · Cumulene · Propadiene

- [1] A. Roedig, G. Zaby, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1771–1772; R. G. Visser, H. J. T. Bos, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1981**, 100, 34–36; R. W. Saalfrank, *Methoden Org. Chemie (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. E15/Teil 3, **1993**, S. 3108.
 - [2] E. M. Kosower, T. S. Sorensen, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 687–692; M. Bertrand, C. Rouvier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 2537–2541; H. Hopf in *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1980**, S. 872; P. Battioni, L. Vo-Quang, Y. Vo-Quang, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4803–4806.
 - [3] R. Gompper, U. Wolff, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4263–4264.
 - [4] F. W. Nader, C.-D. Wacker, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 876–877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 851–852.
 - [5] M. Murray, *Methoden Org. Chemie (Houben-Weyl)*, 4th ed. 1952–, Bd. V/2a, 1977, S. 967; P. Cadot, W. Chodkiewicz, J. Rauss-Godineau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1961**, 2176–2193; H. Hopf in *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1980**, S. 779.
 - [6] R. W. Saalfrank, F. Schütz, U. Moenius, *Synthesis* **1985**, 1062–1067; R. W. Saalfrank, W. Rost, F. Schütz, U. Röß, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 597–599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 637–638.
 - [7] R. W. Saalfrank, U. Bauer, K. Hilbig, A. Welch, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 823–835.
 - [8] R. W. Saalfrank, K. Hilbig, F. Schütz, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1291–1297.
 - [9] R. W. Saalfrank, F. Schütz, H.-U. Hummel, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 97–100.
 - [10] F. Strauss, L. Kollek, W. Heyn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1930**, 63, 1868–1885.
 - [11] R. W. Saalfrank, A. Welch, U. Bauer, M. Haubner, *Liebigs Ann.* **1996**, im Druck.
 - [12] Vgl. hierzu: M. Parmantier, J. Galloy, M. Van Meerssche, H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 33–24; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 53.
 - [13] Den Spektren zufolge war die Verbindung rein. Chromatographie und Destillation führten zur Zersetzung.

Synthese und Koordinationschemie von *ortho*-funktionalisiertem Dimercaptobenzol: Bausteine für tripodale Hexathiol-Liganden**

F. Ekkehardt Hahn* und Wolfram W. Seidel

Tripodale Tricatechol-Liganden mit sechs Sauerstoff-Donoratomen wie in $H_6\text{-}1^{[1]}$ sind wegen ihrer hohen Affinität für eine Reihe von Metallionen und als Modellverbindungen für das Siderophor Enterobactin^[2] gründlich untersucht worden. Während tripodale Liganden mit drei *o*-Phenylendiamin-Gruppen^[3] ebenfalls beschrieben worden sind, waren Hexathiol-Liganden des Typs $H_6\text{-}2$ auf der Basis von Dimercaptobenzol bisher unbekannt. Zwar sind Polythiol-Liganden synthetisiert worden, die



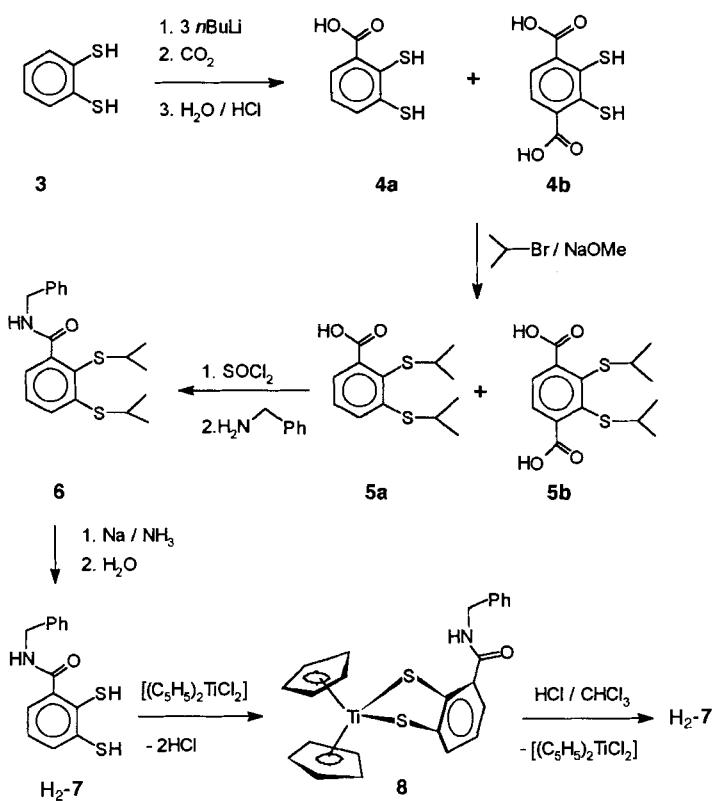
über aliphatische^[4] oder aromatische Thiol-^[5] sowie über Thioether- und Thiol-Gruppen^[6] als Donorfunktionen verfügen, die Verbrückung von Dimercaptobenzol-Einheiten zu Polydithiolen gelang aber bisher noch nicht. Angesichts der interessanten Koordinationschemie von Dithiolen in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Metallatoms^[7] erwarten wir bei Komplexen mit Liganden des Typs H₆-2 nicht nur die Stabilisierung von Metallionen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen, sondern, durch das tripodale Gerüst bedingt, auch die Bildung von Koordinationspolyedern, die sich mit unverbrückten Dimercaptobenzol-Liganden nicht bilden. Wir berichten nun über einen Weg, der zu *o*-funktionalisiertem Dimercaptobenzol führt und damit erstmals den Aufbau von tripodalen Tris(dithiol)-Liganden wie H₆-2 ermöglicht, sowie über erste koordinationschemische Untersuchungen mit H₆-2.

H₆-2 entsteht bei der Umsetzung von 2,3-Dimercaptobenzoësäurechlorid mit 1,3,5-Tris(aminomethyl)benzol unter Bildung von drei Amidbindungen. Diese Strategie hat sich zur Synthese von tripodalen Tri(catechoylamid)-Liganden bewährt^[8]. Ausgangspunkt für unsere Arbeiten war die 1989 beschriebene Synthese der *o*-Mercaptobenzoësäure aus Benzolthiol^[9].

Die Reaktion von *o*-Dimercaptobenzol **3**^[10] mit drei Äquivalenten *n*BuLi und trockenem CO₂ ergibt nach Hydrolyse mit H₂O/HCl eine Mischung aus dem Benzoësäure- **4a** und dem Terephthalsäure-Derivat **4b**^[11] (Schema 1). Die Trennung dieses Gemisches gelang uns nicht. Um einerseits die Trennung zu ermöglichen und andererseits die nachfolgende Reaktion zum Amid ohne Störung durch acide Gruppen durchführen zu können, wurden die Thiol-Funktionen durch Reaktion mit Isopropylbromid/Natriummethanolat geschützt. Die so erhaltenen Derivate **5a** und **5b** ließen sich durch Säulenchromatographie voneinander trennen, wobei es gelang, **5a** in analysenreiner,

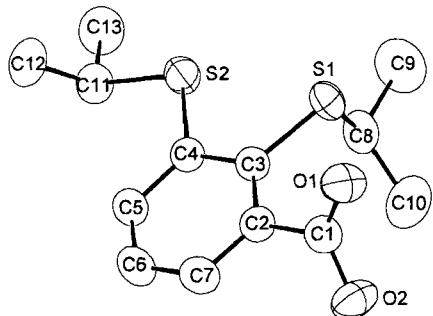
[*] Prof. Dr. F. E. Hahn, Dipl.-Chem. W. W. Seidel
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-2424

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie gefördert.

Schema 1. Synthese und Reaktionen des 2,3-Dimercaptobenzoic acid amide $H_2\text{-}7$.

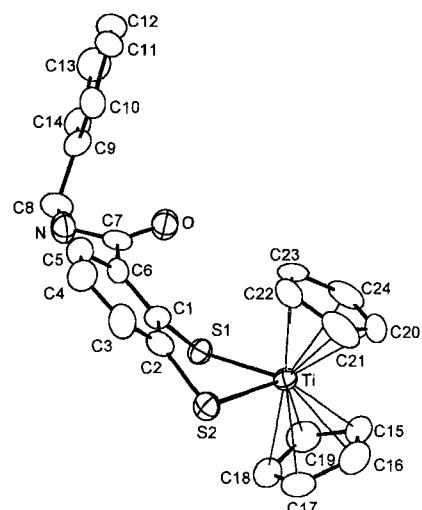
kristalliner Form zu isolieren. Die Identität der Verbindung konnte durch eine Strukturanalyse gesichert werden^[1,2] (Abb. 1), wobei sich zeigte, daß bis zu einem Abstand von 2.6 Å keine intermolekularen Sauerstoff-Sauerstoff-Kontakte auftreten. Offensichtlich wird die Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen durch die sperrigen Substituenten an den Schwefelatomen verhindert. Die $S-C_{sp^2}$ -Abstände sind erwartungsgemäß ungefähr 0.05 Å kürzer als die $S-C_{sp^3}$ -Abstände. Die Atome des aromatischen Ringes bilden eine Ebene, die auch die Atome S1, S2 und C1 enthält (maximale Abweichung 0.08 Å für S1). Die bei koordiniertem *o*-Dimercaptobenzol beobachtete Verlängerung der (S)C-C(S)-Bindung im Ring (erklärbar durch Resonanz von koordiniertem Dithiolat und koordiniertem Dithioketon^[7b-d]) tritt in **5a** nicht auf.

5a läßt sich, nach Behandlung mit SOCl_2 , durch Reaktion mit Benzylamin in das Amid **6** verwandeln^[11] (Schema 1). Wir

Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **5a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S1-C3 1.771(2), S1-C8 1.827(3), S2-C4 1.761(2), S2-C11 1.815(3), C1-C2 1.498(3), C1-O1 1.237(3), C1-O2 1.279(3); C3-S1-C8 100.2(1), C4-S2-C11 105.8(1), O1-C1-O2 123.4(2), O1-C1-C2 120.7(2), O2-C1-C2 115.9(2).

fanden, daß sich die Schutzgruppen in **6** durch Reaktion mit Natrium in Ammoniak^[1,3] problemlos abspalten lassen^[11] (Schema 1). Die Bildung von Cyclohexadienen oder Reaktionen an der Amid-Funktion wurden nicht beobachtet. Der zweizähnige Dithiolligand **H₂-7** fällt als verunreinigter, weißer Feststoff an.

Die Reinigung von **H₂-7** erwies sich aufgrund der leichten Oxidation durch Luftsauerstoff als äußerst schwierig. Als einfache Alternative bot sich die Reinigung über die Bildung und Zersetzung eines Metallkomplexes an. Dazu haben wir verunreinigtes **H₂-7** mit $[(C_5H_5)_2TiCl_2]$ umgesetzt und den blaugrünen Komplex **8** isoliert^[11]. Im Unterschied zu **H₂-7** ist dieser Komplex luftstabil und läßt sich sehr leicht chromatographisch reinigen. Die Strukturanalyse bestätigt die Identität von **8**^[1,2] (Abb. 2).

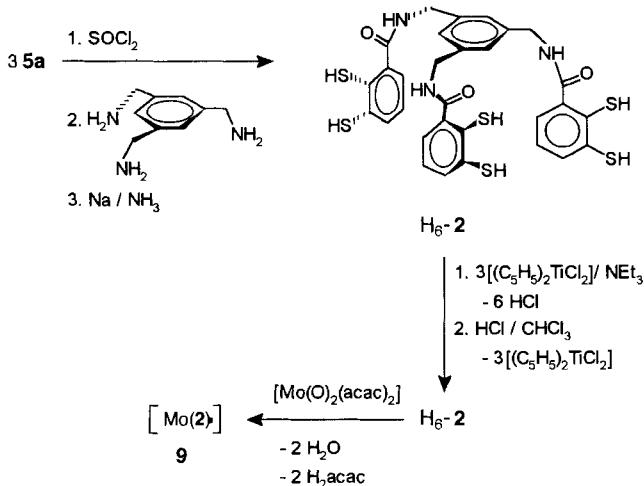
Abb. 2. ORTEP-Darstellung von **8** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] (Cp1 und Cp2 sind die Mittelpunkte der Cyclopentadienyl-Liganden): Ti-S1 2.389(3), Ti-S2 2.418(3), Ti-Cp1 2.035, Ti-Cp2 2.073, S1-C1 1.76(1), S2-C2 1.76(1); S1-Ti-Cp1 104.6, S1-Ti-Cp2 110.7, S1-Ti-S2 81.4(1), S2-Ti-Cp1 108.0, S2-Ti-Cp2 108.5, Cp1-Ti-Cp2 132.0, Ti-S1-C1 97.4(4), Ti-S2-C2 95.9(4).

Die Bindungslängen und -winkel der $(C_5H_5)_2Ti(S_2C_6)$ -Einheit in **8** unterscheiden sich nur wenig von denen in $[(C_5H_5)_2Ti(S_2C_6H_4)]$ ^[14]. Lediglich eine Ti-S-Bindung in **8** ist etwas kürzer als in $[(C_5H_5)_2Ti(S_2C_6H_4)]$. Die Substitution des Dithiols mit einem sperrigen Amidrest in der *ortho*-Position ist ohne Einfluß auf die Bindungen zum Titanatom. Damit läßt sich voraussagen, daß über Amid-Gruppen in *ortho*-Position verbrückte Polydithiole ungehindert koordinieren können. Der Ligand **7** nimmt im Komplex **8** die „Envelope“-Konformation mit an der S-S-Achse gefaltetem Chelatfünfring an (Winkel zwischen der TiS_2 - und der C_6 -Ebene 42.7(4)°). Diese Faltung führt zu bemerkenswert kurzen Ti-C-Abständen (Ti-C1 3.14(1), Ti-C2 3.13(1) Å). Bemerkenswert sind weiterhin die großen Torsionswinkel ($C_5-C_6-C_7-N$ – 45.3°, $C_5-C_6-C_7-O$ 131.0°), die deutlich zeigen, wie die Amid-Funktion aus der Ebene des Diethiol-Arens herausgedreht ist (Abb. 2).

Die Faltung des Chelatringes entlang der S-S-Verbindungsline bewirkt, daß die Cyclopentadienyl-Liganden nicht dieselbe Umgebung haben. Bei erhöhter Temperatur (313 K) wird allerdings in Lösung ein Umklappen um die S-S-Achse beobachtet^[15], und im ¹H-NMR-Spektrum drückt sich dies durch ein leicht verbreitertes Signal für die Cyclopentadienyl-Protonen aus^[11]. Beim Abkühlen gelingt es, die beiden Konformationsisomere anhand von zwei Signalen für die Cyclopentadienyl-

Protonen und der nunmehr auftretenden Diastereotropie der Benzyl-Protonen nachzuweisen^[11]. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung ist für die Cyclopentadienyl-Protonen in **8** bei 233 K ($\Delta\nu = 165$ Hz) weitaus größer als bei einem ähnlich gebauten Komplex mit unsubstituiertem Dimercaptobenzol^[16]. Die daraus abgeschätzte Aktivierungsenthalpie für das Umklappen liegt mit 55 kJ mol⁻¹ wegen der unterschiedlichen Koaleszenztemperaturen aber nahe dem Wert für $[(C_5H_5)_2Ti(S_2C_6H_4)]$ (53 kJ mol⁻¹)^[16].

Die Rückgewinnung von reinem H₂-**7** aus **8** gelingt innerhalb von Sekunden durch Hydrolyse mit HCl in CHCl₃ unter Rückbildung von tiefrotem $[(C_5H_5)_2TiCl_2]$. Die Synthese und Charakterisierung der Verbindungen **5**–H₂-**7** sprachen eindeutig dafür, daß auch der Aufbau von tripodalen Tris(dithiol)-Ligan- den wie H₆-**2** über die Verbrückung von drei Dimercaptobenzo- zösäure-Einheiten mittels eines tripodalen Triamins möglich ist. Wir haben die Synthese von H₆-**2** daher gemäß Schema 2 versucht.



Schema 2. Synthese und Reaktionen des Tris(dithiol)-Liganden H₆-**2**.

Die Reaktion von 3 Äquivalenten **5a** mit dem Triamin 1,3,5-Tris(aminomethyl)benzol^[8c] führt zum tripodalen Hexathioether. Die Abspaltung der Schutzgruppen gelingt genauso wie bei H₂-**7**. Der noch nicht analysenreine Ligand H₆-**2** wird durch Reaktion mit 3 Äquivalenten $[(C_5H_5)_2TiCl_2]$ in den dreikernigen Komplex $\{[(C_5H_5)_2Ti]\}_3$ (**2**) umgewandelt, welcher sich leicht chromatographisch reinigen läßt. Die Spaltung von $\{[(C_5H_5)_2Ti]\}_3$ (**2**) mit HCl in CHCl₃ führt zu gelöstem $[(C_5H_5)_2TiCl_2]$ und H₆-**2**, welches aus der Reaktionslösung als weißer, analysenreiner Feststoff ausfällt^[17]. In einem ersten Versuch zur Komplexbildung wurde H₆-**2** in Methanol suspendiert und mit einer farblosen Lösung von $[Mo(O)_2(acac)_2]$ in Methanol versetzt (Schema 2). Im Verlaufe einer Stunde bildet sich die für Tris(dithiol)molybdän-Komplexe typische tiefgrüne Lösung^[18]. Der Komplex **9** läßt sich chromatographisch an SiO₂ reinigen (Eluent CH₂Cl₂/MeOH). UV/Vis- und massenspektrometrische Daten belegen die Bildung eines einkernigen Mo^{VI}-Tris(dithiol)-Komplexes. Weitere Untersuchungen bezüglich der Molekülstrukturen und Eigenschaften von Komplexen mit den hier beschriebenen Tris(dithiol)-Liganden sind im Gange.

Ein eingegangen am 13. Juli 1995 [Z 8200]

Stichworte: Chelatliganden · Molybdänverbindungen · Thiole · Tripodliganden

- [1] a) A. R. Bulls, C. G. Pippin, F. E. Hahn, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2627; b) T. M. Garrett, T. J. McMurry, M. W. Hosseini, Z. E. Reyes, F. E. Hahn, K. N. Raymond, *ibid.* **1991**, *113*, 2965; c) F. E. Hahn, S. Rupprecht, K. H. Moock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 224.
- [2] T. B. Karpishin, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 486; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 466.
- [3] F. E. Hahn, A. Dittler-Klingemann, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 779.
- [4] a) P. J. Blower, J. R. Dilworth, J. P. Hutchinson, T. Nicholson, J. Zubietta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1339; b) H. Spies, M. Glaser, H.-J. Pietsch, F. E. Hahn, O. Kintzel, T. Lügger, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1354.
- [5] N. de Vries, J. Cook, A. G. Jones, A. Davison, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2662.
- [6] a) D. Sellmann, S. Fünfgelder, G. Pöhlmann, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4772; b) D. Sellmann, W. Soglowek, F. Knoch, G. Ritter, J. Dengler, *ibid.* **1992**, *31*, 3711.
- [7] a) E. I. Stiefel, R. Eisenberg, R. C. Rosenberg, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2956; b) M. Cowie, M. J. Bennett, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1584; c) *ibid.* **1976**, *15*, 1589; d) *ibid.* **1976**, *15*, 1595; e) G. Henkel, K. Grewe, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 117.
- [8] a) F. L. Weitl, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2728; b) S. J. Rodgers, C.-W. Lee, C. Y. Ng, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1622; c) M. S. Mitchell, D.-L. Walker, J. Whelan, B. Bosnich, *ibid.* **1987**, *26*, 396.
- [9] G. D. Figuly, C. K. Loop, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 654.
- [10] D. M. Giolando, K. Kirschbaum, *Synthesis* **1992**, 451.
- [11] Korrekte Elementaranalysen für **5a**, **5b**, **6**, **8**. – Zur Synthese einer Mischung aus **4a/b** werden 4.0 mL (34.8 mmol) **3** (gelöst in 10 mL Cyclohexan) zu einer Lösung von 174 mmol nBuLi und 174 mmol *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin in 90 mL Cyclohexan getropft. Die resultierende gelbliche Suspension wird 4 d unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Danach leitet man 30 min CO₂ (getrocknet über P₂O₁₀) unter Eiskühlung durch die Reaktionslösung. Nach Hydrolyse mit H₂O/HCl wird mit Diethylether extrahiert. Man erhält eine Mischung aus **4a/b**, die bis zu 30 % enthalten kann. Zur Trennung der Produkte gibt man die Mischung aus **4a/b/3** zu einer Lösung aus 3.2 g (140 mmol) Natrium in 100 mL Methanol. Dazu tropft man 13.2 mL (140 mmol) Isopropylbromid und erhitzt die Reaktionslösung 24 h unter Rückfluß zum Sieden. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird mit Wasser/HCl hydrolysiert, mit Diethylether extrahiert und die Produktmischung chromatographisch (SiO₂, Diethylether/Petrolether, 1:2; v:v) aufgetrennt. Man erhält 3.2 g (11.8 mmol, 34 %) **5a** und 1.5 g (4.7 mmol, 13 %) **5b**. – Ausgewählte spektroskopische Daten für **5a**: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1701 (s, CO); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.00 (m, 1H; Ar-H), 7.40 (m, 2H; Ar-H), 3.40 (m, 1H; SCH), 3.35 (m, 1H; SCH), 1.42 [d, 6H; CH(CH₃)₂], 1.31 [d, 6H; CH(CH₃)₂]; niedrigauflösendes MS (70 eV): *m/z*: 270 (M^+ , 100%), 228 ($M^+ - C_6H_6$, 9%). – **5b**: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1704 (s, CO); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.05 (s, 2H; Ar-H), 3.55 (sept., 2H; SCH), 1.35 [d, 12H; CH(CH₃)₂]; niedrigauflösendes MS (70 eV): *m/z*: 314 (M^+ , 76%), 229 ($M^+ - C_6H_6 - C_3H_7$, 100%). – **6**: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1637, 1538 (s, CO); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.45–7.25 (m, 8H; Ar-H), 7.12 (t, 1H; NH), 4.65 (d, 2H; CH₂), 3.50–3.35 (m, 2H; SCH), 1.40 [d, 6H; CH(CH₃)₂], 1.15 [d, 6H; CH(CH₃)₂]; niedrigauflösendes MS (70 eV): *m/z*: 359 (M^+ , 91%). – Zur Entfernung der Schutzgruppen wird **6** (gelöst in THF) zu einer Lösung aus Ammoniak und Natrium (Überschuß an Na) getropft. Die Reaktion ist nach 30 min abgeschlossen und der Ligand H₂-**7** wird nach Abdampfen des NH₃. Hydrolyse mit H₂O/HCl und Extraktion mit Ether als farbloses, noch nicht analysenreines, oxidationsempfindliches Pulver isoliert. – Die Reinigung erfolgt über die Synthese von **8** aus H₂-**7** und $[(C_5H_5)_2TiCl_2]$ in THF in Gegenwart von Triethylamin. Der Komplex **8** wird in Form blaugrüner Plättchen in 70 % Ausbeute (bezogen auf **6**) erhalten. – **8**: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1664, 1499 (s, CO); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, *T* = 313 K): δ = 7.75 (dd, 1H; Ar-H), 7.56 (dd, 1H; Ar-H), 7.51 (s, br, 1H; NH), 7.40–7.17 (m, 6H; Ar-H), 6.06 (s, br, 10H; C₅H₅), 4.69 (d, 2H; CH₂); (*T* = 233 K): N-H- und Ar-H-Signale sind fast unverändert, 6.42 (s, 5H; C₅H₅), 5.87 (s, 5H; C₅H₅), 4.82 (dd, 1H; CH₂), 4.64 (dd, 1H; CH₂). – Die Freisetzung von H₂-**7** aus **8** gelingt durch Behandlung von **8** mit CHCl₃/HCl innerhalb weniger Sekunden unter Rückbildung von $[(C_5H_5)_2TiCl_2]$. H₂-**7**: ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 7.45–7.23 (m, 7H; Ar-H), 7.04 (t, 1H; Ar-H), 6.35 (s, br, 1H; NH), 5.62 (s, 1H; SH), 4.60 (d, 2H; CH₂), 3.81 (s, 1H; SH).
- [12] Kristallstrukturbestimmungen: Kristalle von **8** aus Benzol sind systematisch verzwilligt. Datensätze für beide Individuen eines Zwillingss wurden aufgenommen. Die Daten für das größere Individuum wurden für die Strukturlösung und Verfeinerung benutzt. Aus den beiden Orientierungsmatrizen und der Abtastbreite wurden 216 überlappende Reflexe identifiziert, von denen 83 in der anschließenden Least-squares-Verfeinerung unterdrückt wurden. Strukturparameter: **5a** [8]: C₁₃H₁₈O₂S₂ [C₂₄H₂₁ONS₂Ti], triklin [triklin], Raumgruppe $\overline{P} \bar{1}$ [$P\bar{1}$], a = 7.952(3) [8.186(4)], b = 9.420(5) [11.417(7)], c = 10.671(4) [12.445(7)] Å, α = 105.21(4) $^\circ$ [67.48(4) $^\circ$], β = 91.79 $^\circ$ [71.35(4) $^\circ$], γ = 111.80(3) $^\circ$ [85.54(4) $^\circ$], V = 708.8(13) [1016.7(12)] Å³, Z = 2 [2], ρ_{exp} = 1.28 [1.46], ρ_{ber} = 1.267 [1.475] g cm⁻³, Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 0.71073 Å), $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$ = 3.15 [6.28] cm⁻¹, 2847 [2658] symmetriuneabhängige Reflexe gemessen bei 20(2) [20(2)] °C im 2θ-Bereich [0]–48–[24–45]. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung der Positionenparameter aller Nichtwasserstoffatome mit an-

isotropen thermischen Parametern, Wasserstoffatome auf berechneten Positionen [$d(C-H) = 0.95 \text{ \AA}$, $d(N-H) = 0.87 \text{ \AA}$] mit $U_H = 0.081 \text{ \AA}^2$ (für **5a**) bzw. $B_H = 1.3 B_{\text{eq},C}$ (für **8**), die Position des Carboxylat-Wasserstoffatoms in **5a** wurde nicht bestimmt. $R = 3.88$ [6.75], $R_w = 3.74$ [9.71] für 2087 [1630] Struktur faktoren mit $I \geq 2\sigma(I)$ [$F_o^2 \geq 3\sigma(F_o^2)$] und 155 [262] Variable. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59134 angefordert werden.

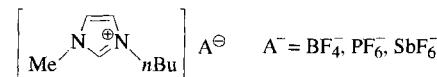
- [13] a) E. Block in *The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and Their Sulfur Analogues* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, 1980, Supplement E, S. 587ff, zit. Lit.; b) A. Ferretti, *Org. Synth.* **1962**, 42, 54.
- [14] A. Kotoglu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 390, 195.
- [15] H. Köpf, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 134.
- [16] H. Köpf, T. Klapötke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1192.
- [17] Korrekte Elementaranalysen für **H₆-2**: $\{[(C_5H_5)_2Ti]\}_3(2)$ und **9**. Ausgewählte spektroskopische Daten für $\{[(C_5H_5)_2Ti]\}_3(2)$: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1647, 1517 (s, CO); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.91 (t, 3H; NH), 7.65 (d, 3H; Ar-H), 7.52 (d, 3H; Ar-H), 7.37 (s, 3H; Ar-H), 7.20 (t, 3H; Ar-H), 6.05 (s, br, 30H; C₅H₅), 4.60 (d, 6H; CH₂); FAB-MS (Anionen): m/z : 1196 [(M - H)⁻], 955 [(M - (C₅H₅)₂TiS₂)⁻]. Für **H₆-2**: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2526 (m, SH), 1636, 1522 (s, CO); ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]DMSO): δ = 9.22 (t, 3H; NH), 7.51 (d, 3H; Ar-H), 7.35 (d, 3H; Ar-H), 7.25 (s, 3H; Ar-H), 7.02 (t, 3H; Ar-H), 5.7 (s, br, 6H; SH). - **9**: FAB-MS (Anionen): m/z : 760 [(M - H)⁻], die experimentell gemessene Isotopenverteilung entspricht der berechneten Verteilung; UV/Vis (CH₃OH, % T): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 14800 (42), 24000 (13), vergleiche mit [Mo(S₂C₂H₆)₃]: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 14640 und 22990 [18].
- [18] M. Kawashima, M. Koyama, T. Fujinaga, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, 38, 801.

Flüssige 1,3-Dialkylimidazoliumsalze als Lösungsmittel für die Katalyse in Zweiphasensystemen: durch Rhodiumkomplexe katalysierte Hydrierung, Isomerisierung und Hydroformylierung von Alkenen **

Yves Chauvin*, Lothar Mußmann und Hélène Olivier

Die homogene Katalyse bietet bezüglich Aktivität und Selektivität entscheidende Vorteile gegenüber der heterogenen^[1], jedoch bereitet die Abtrennung der Produkte vom Katalysator bei der industriellen Anwendung oft Schwierigkeiten. Ein möglicher Ausweg ist, einen Homogenkatalysator zu „heterogenisieren“, d. h. entweder an einem Träger zu verankern oder die Katalyse in einem Flüssig/flüssig-Zweiphasensystem durchzuführen. So gelingt die durch Rhodium- und Rutheniumkomplexe katalysierte Hydrierung und Hydroformylierung ungesättigter Substrate in wäßrig/organischen Systemen^[2]. Diese Systeme bieten viele Vorteile, jedoch laufen die Reaktionen mit niedrigen Geschwindigkeiten ab, da Wasser organische Substrate nur schlecht zu lösen vermag. Ihre Verwendung ist zudem auf wasserstabile Liganden und Katalysatoren beschränkt, da Wasser ein stark koordinierendes protisches Lösungsmittel ist. Kürzlich wurden unpolare Perfluorkohlenwasserstoffe als nichtwässrige Phase für die katalytische zweiphasige Hydroformylierung von Olefinen vorgeschlagen, jedoch sind zum Lösen der Rhodiumkomplexe in der „fluorierten“ Phase spezielle fluorierte Liganden erforderlich^[3].

Unser hier vorgestelltes Verfahren beruht auf der Verwendung von bei Raumtemperatur ionischen Flüssigkeiten auf der Basis von 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium(BMI⁺)-Salzen^[4] (Schema 1) als nichtwässrigen Lösungsmitteln für die Rh-kata-



Schema 1. Verwendete BMI⁺-Salze.

lysierte zweiphasige Hydrierung, Isomerisierung und Hydroformylierung ungesättigter Substrate. Die Katalysatoren können in diesen Lösungsmitteln entweder wegen ihres ionischen Charakters oder wegen polar modifizierter Liganden „immobilisiert“ werden. Wir haben aus dem breiten Spektrum ionischer Flüssigkeiten die mit den nichtnucleophilen Anionen PF₆⁻, SbF₆⁻, BF₄⁻ und CuCl₂⁻ ausgewählt, da sie leicht herzustellen und zu handhaben sowie luft- und wasserstabil sind^[5]. Da ionische Flüssigkeiten geladene Spezies lösen können, haben wir sie zunächst bei der Hydrierung von Pent-1-en mit dem Osborn-Komplex **1** als kationischer Katalysatorvorstufe eingesetzt^[6].

[Rh(nbd)(PPh₃)₂] PF₆ **1**, nbd = Norbornadien

Die Reaktion ist stark lösungsmittelabhängig (Tabelle 1). Obwohl sich die Reaktanten wie erwartet nur begrenzt in der

Tabelle 1. Rh-katalysierte Hydrierung von Pent-1-en [a].

Nr.	Lösungsmittel	Umsatz [%] Pent-1-en	Ausbeute [%]		TOF [min ⁻¹][b]
			Pantan	Pent-2-en	
1 [c]	Aceton	99	38	61	0.55
2	BMI ⁺ SbF ₆ ⁻	96	83	13	2.54
3	BMI ⁺ PF ₆ ⁻	97	56	41	1.72
4	BMI ⁺ BF ₄ ⁻	10	5	5	0.15
5 [d]	BMI ⁺ Cl ⁻ :CuCl	18	0	18 (98% cis)	0
6 [e]	BMI ⁺ PF ₆ ⁻	99	25	74	0.73

[a] 1: 0.05 mmol, Pent-1-en: 18.4 mmol, Lösungsmittel: 4 mL, $T = 30^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 0.1 \text{ MPa}$, $t = 2 \text{ h}$. [b] Die Umsatzgeschwindigkeit (turnover frequency, TOF) ist als Mol(Pantan) pro Mol(Rhodium) und min definiert. [c] 10 mL Aceton, 9.2 mmol Pent-1-en. [d] Das geschmolzene Salz wurde aus 1.5 Äquiv. CuCl und 1 Äquiv. BMI⁺Cl⁻ erhalten. [e] In Gegenwart von 2 mL Aceton.

polaren Phase lösen, sind die Hydriergeschwindigkeiten in BMI⁺SbF₆⁻ fast fünfmal höher (Tabelle 1, Nr. 2) als bei der homogenen Reaktion in Aceton (Tabelle 1, Nr. 1). Trägt man die Produktverteilung als Funktion der Zeit auf, wird als Konkurrenzreaktion die schnelle Isomerisierung von Pent-1-en aufgedeckt. Die Bildung von Pent-2-en beeinträchtigt die Hydriergeschwindigkeit jedoch nicht merklich (Abb. 1).

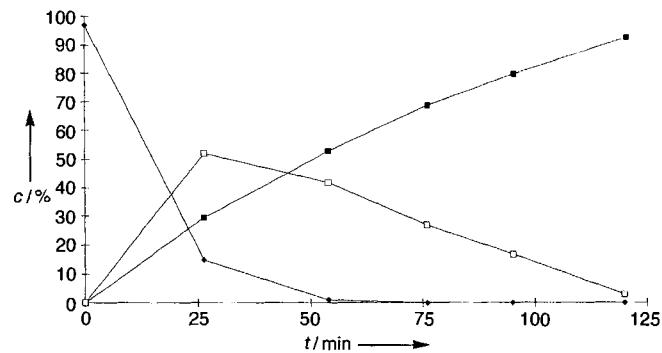


Abb. 1. Zeitliche Änderung der Produktverhältnisse bei der durch **1** in BMI⁺SbF₆⁻ katalysierten Hydrierung und Isomerisierung von Pent-1-en. (●) Pent-1-en, (□) cis-trans-Pent-2-en, (■) Pantan.

[*] Dr. Y. Chauvin, Dr. L. Mußmann, H. Olivier

Institut Français du Pétrole
Boîte Postale 311, F-92506 Rueil-Malmaison (Frankreich)
Telefax: Int. +33 1 47 52 60 55
E-mail: chauvin@irvax1.ifp.fr

[**] Wir danken Aurore Calmels für ihre Hilfe.