

Chemie polyfunktioneller Moleküle, 92¹⁾

Reaktionen des makrocyclischen Arsa-Aza-Oxa-Cryptanden $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3]_8(\text{As}_4\text{O}_4)_6$ mit Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl

Jochen Ellermann* und Adolf Veit

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 12. Juli 1985

Chemistry of Polyfunctional Molecules, 92¹⁾

Reactions of the Macrocyclic Arsa-Aza-Oxa-Cryptand $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3]_8(\text{As}_4\text{O}_4)_6$ with the Hexacarbonyls of Chromium, Molybdenum and Tungsten

Reactions of $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3]_8(\text{As}_4\text{O}_4)_6$ (**1**) with $\text{Cr}(\text{CO})_5$, THF (**2a**) in the molar ratios of 1:1 or 1:24 yield always $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot [\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3]_8(\text{As}_4\text{O}_4)_6$ (**3**). All attempts to obtain homologous compounds by the reactions of $\text{Mo}(\text{CO})_5$, THF (**2b**) or $\text{W}(\text{CO})_5$, THF (**2c**) with **1** failed.

Kürzlich berichteten wir über die Darstellung des neuartigen Arsa-Aza-Oxa-Cryptanden $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3]_8(\text{As}_4\text{O}_4)_6$ (**1**)^{2,3)}. Die Röntgenstrukturanalyse²⁾ zeigt, daß es sich bei **1** um ein poly-makrocyclisches System handelt, bei dem sechs As_4O_4 -Achtringe über acht Triethylamin-Einheiten zu einem nahezu starren, kugelförmigen Molekül verbunden sind. Daher kann **1** auch als Spherand bezeichnet werden⁴⁾. In seinen Hohlraum läßt sich ein fiktiver Würfel so hineinlegen, daß die acht Stickstoffatome von **1** die Ecken dieses Würfels besetzen, während die sechs kronenförmigen As_4O_4 -Achtringe in etwa auf den sechs Würfelflächen liegen^{2,3)} (Abb. 1). Dabei sind die Arsen- und Stickstoffatome so angeordnet, daß ihre freien

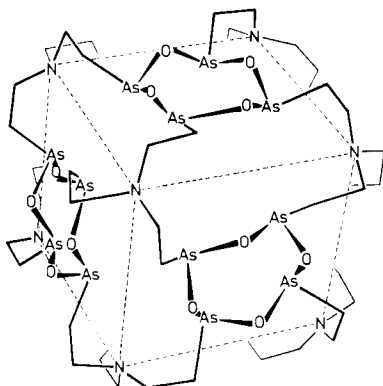
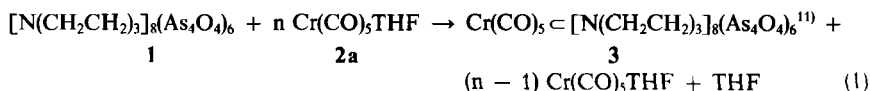


Abb. 1. Teilaufsicht auf $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3]_8(\text{As}_4\text{O}_4)_6$ (**1**) in vereinfachter Formelschreibweise

Elektronenpaare in den Innenraum des Spheranden weisen, während die Sauerstoffelektronenpaare nach außen hin orientiert sind.

Im Gegensatz zu den meisten bisher bekannt gewordenen Cryptanden bzw. Spheranden, die eine starre Konformation des Moleküls erst durch die Komplexbildung mit einem Gast-Ion oder -Molekül erreichen⁴⁻⁷, besitzt **1** eine solche bereits im Festzustand² und behält diese starre Konformation aufgrund seines 2D-270-MHz-¹H-NMR-Spektrums¹ auch in Lösung bei. Für den kugelförmigen Hohlraum von **1** läßt sich aus den röntgenographischen Daten^{2,3} ein Durchmesser von ungefähr 1100 pm ermitteln. Die Durchmesser der As₄O₄-Achtringe und der N(CH₂CH₂AsOAsCH₂CH₂)₂N-Sechzehnringe betragen, unter Berücksichtigung der Raumerfüllung der freien Elektronenpaare und der CH-Bindungen, etwa 400 pm bzw. 600 pm. Um nun schnell anhand IR-aktiver CO-Valenzschwingungsbanden Informationen über das komplexchemische Verhalten von **1** zu bekommen, schienen Umsetzungen von **1** mit M(CO)₅THF (**2a-c**) (M = Cr (**a**), Mo (**b**), W (**c**); THF = C₄H₈O) von besonderem Interesse. Zum einen sollten die Metallcarbonylderivate als weiche Pearson-Säuren bevorzugt an die weichen As-Donatoren koordinieren, zum anderen ergeben Abschätzungen über die Raumerfüllung von M(CO)₅-Gruppen (aus Röntgenstrukturdaten⁸⁻¹⁰), daß jeweils eine solche Einheit bequem in der Crypta von **1** Platz finden könnte. Jedoch war zu erwarten, da die größten „Eingänge“ von **1** nur einen Durchmesser von etwa 600 pm aufweisen, daß lediglich **2a** (Durchmesser ≈ 600 pm) ein Cryptat bildet und die homologen Molybdän- und Wolframderivate **2b, c** (Durchmesser 620–640 pm), wenn überhaupt, nur exocryptische Koordinationen, maximal bis zu 24 (wegen der 24 Sauerstoffatome), eingehen. Um diesen Sachverhalt zu überprüfen, wurden **1** und **2a-c** jeweils im Molverhältnis 1:1 und 1:24 umgesetzt. Hierzu wurden zunächst aus M(CO)₆ und THF unter UV-Bestrahlung Lösungen von **2a-c** in THF erzeugt. Diese Lösungen wurden sodann in den oben angegebenen Molverhältnissen mit Lösungen von **1** in Benzol umgesetzt. Dabei zeigte sich, daß tatsächlich nur **2a**, und zwar unabhängig von den Molverhältnissen, entsprechend Gl. (1) das mikrokristalline, farblose Cryptat **3** bildet.



$n = 1, 24$

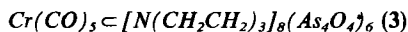
Bei den Reaktionen von **1** mit **2b** oder **2c** wurde, wie die C-, H-, N-Analysen und IR-Spektren zeigen, nur unumgesetztes **1** zurückgewonnen. Exocryptische Koordinationen der M(CO)₅-Gruppen blieben in allen Fällen aus, da offensichtlich das im Überschuß vorhandene Lösungsmittel THF mit den Sauerstoffatomen der As₄O₄-Ringe konkurriert. Aus den 270-MHz-¹H-NMR-Spektren von **3** in CD₂Cl₂ (s. Exp. Teil), die völlig mit denen des freien Cryptanden **1** übereinstimmen, folgt, daß während der Komplexbildung keine Umorientierung des Cryptandengerüsts stattgefunden hat, etwa der Art, daß ein oder mehrere Arsenatome mit ihren Elektronenpaaren nach außen zeigen, während umgekehrt Sauerstoffatome ihre Elektronenpaare ins Innere der Höhle orientieren. Somit ist die Cryptatformulierung für **3** als sicher anzusehen. Nicht sicher ist dagegen die Frage zu beantworten, ob eine N- oder As-Koordination der Cr(CO)₅-Gruppe vorliegt. Die IR-Spektren deuten auf eine As-Koordination¹² hin. In den Festkörper-IR-Spektren von **3** finden sich nämlich neben den Banden des Cryptandengerüsts nur 3 ν(CO)-Absorptionen des Cr(CO)₅-Restes (lokale C_{4v}-Symmetrie) bei 2075 s (A₁), 1995 Sch (B₁) + 1950 m (E + A₁) cm⁻¹. Die Bandenkonturen entsprechen völlig denen von Cr(CO)₅AsPh₃ und Cr(CO)₅PR₃-Komplexen (R = org. Rest)¹². Bei Cr(CO)₅-Amin-Komplexen¹² fällt dagegen die langwellige A₁-Bande allgemein nicht mit der E-Bande zusammen und wird als vierte Absorption unterhalb von 1930 cm⁻¹ beobach-

tet. Demgemäß dürfte bei **3** keine N-Koordination vorliegen. Da **3** in dem noch am besten geeigneten Lösungsmittel CH_2Cl_2 nur eine mäßige Löslichkeit zeigt, konnten keine verwertbaren IR-Lösungs- und ^{13}C -NMR-Spektren von **3** erhalten werden, zumal der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Anteil mit seiner Masse kaum ins Gewicht fällt. Dementsprechend werden auch in den Raman-Spektren von **3** im wesentlichen nur die Banden des Cryptanden **1**³⁾ beobachtet. Wie **1**³⁾ ist auch **3** nicht unzersetzt im Massenspektrometer verdampfbar und liefert bei den zum Verdampfen nötigen Einlaßtemperaturen (275°C) lediglich das Massenspektrum von As_4O_6 .

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung und Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt. IR-Spektren: Zeiss IMR 16 und 25. Raman-Spektren: Varian Cary 82, Kryptonlaser (Erregerlinie 647.1 nm) bzw. Argonlaser (Erregerlinie 514.5 nm) der Fa. Spectra Physics. NMR-Spektren: Jeol FT-JNM-GX 270. Massenspektren: Varian MAT 212 (IXE-5 Quelle). C, H und N wurden mikroanalytisch bestimmt. Die As-, O-, Cr-Analysen führte die Fa. Mikroanalytisches Labor Pascher, Bonn, durch. Die Ausgangsverbindung **1** wurde nach Literaturmethode³⁾ dargestellt.



a) *Umsetzung von 1 mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ im Molverhältnis 1:1*: 42.4 mg (0.193 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 10 ml THF unter Rühren 2 h mit UV-Licht bestrahlt. Die Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ wird dann innerhalb von ca. 5 min zu einer Lösung von 534 mg (0.180 mmol) **1** in 40 ml Benzol zugetropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. zieht man die Lösungsmittel vollständig unter vermindertem Druck ab, nimmt den Rückstand mit 10 ml CH_2Cl_2 auf, filtriert von unlöslichen Anteilen ab und gibt 3 ml *n*-Pentan zu. Innerhalb von 1 d scheiden sich bei -24°C analysenreine, farblose, mikrokristalline Plättchen von **3** ab. Sie werden abfiltriert, dreimal mit je 2 ml *n*-Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet. **3** ist mäßig löslich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Pyridin sowie Benzol und unlöslich in allen anderen gängigen Lösungsmitteln. Ausb. 380 mg (67%). Schmp. 275°C (Zers.). – IR (KBr): 2075 s, 1995 Sch + 1950 m [$\nu(\text{CO})$], 670 m, 655 cm^{-1} s-m [$\delta(\text{CrCO})$]. – 270-MHz- ^1H -NMR (CD_2Cl_2): ABCX-Signal¹⁾ [$\delta_{\text{X}} = -3.12$ (m, 24H, N-CH \cdots O), $\delta_{\text{A}} = 2.41$ (m, 24H, As-CH), $\delta_{\text{B}} = 2.10$ (m, 24H, As-CH), $\delta_{\text{C}} = 1.92$ (m, 24H, N-CH)].

b) *Umsetzung von 1 mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ im Molverhältnis 1:24*: Sie erfolgt nach obiger Arbeitsvorschrift mit 300 mg (1.36 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 20 ml THF und 178 mg (0.06 mmol) **1** in 40 ml Benzol. Ausb. 105 mg (55%) **3**. Schmp. 275°C (Zers.). – IR (KBr): 2075 s, 1995 Sch + 1950 m [$\nu(\text{CO})$], 670 m, 655 cm^{-1} s-m [$\delta(\text{CrCO})$]. – Raman (reine Festsubstanz): 670 cm^{-1} ss [$\delta(\text{CrCO})$]. – 270-MHz- ^1H -NMR (CD_2Cl_2): ABCX-Signal¹⁾ [$\delta_{\text{X}} = 3.12$ (m, 24H, N-CH \cdots O), $\delta_{\text{A}} = 2.41$ (m, 24H, As-CH), $\delta_{\text{B}} = 2.10$ (m, 24H, As-CH), $\delta_{\text{C}} = 1.92$ (m, 24H, N-CH)].

$\text{C}_{53}\text{H}_{96}\text{As}_{24}\text{CrN}_6\text{O}_{29}$ (3159.5)

Ber. C 20.15 H 3.06 As 56.91 Cr 1.65 N 3.55 O 14.69

Nach a): Gef. C 20.10 H 3.01 As 55.80 Cr 0.66 N 3.49 O 13.40

Nach b): Gef. C 20.13 H 3.03 As 55.90 Cr 0.62 N 3.51 O 14.20

- ¹⁾ 91. Mittel.: *J. Ellermann, A. Veit und M. Moll*, *Organomet. Chem.*, im Druck.
- ²⁾ *J. Ellermann, A. Veit, E. Lindner und S. Hoehne*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 382.
- ³⁾ *J. Ellermann, A. Veit, E. Lindner und S. Hoehne*, *J. Organomet. Chem.* **252**, 153 (1983).
- ⁴⁾ *Topics in Current Chemistry Vol. 98, Host Guest Complex Chemistry I*, Editor *F. Vögtle; E. Weber und F. Vögtle*, S. 16; *D. J. Cram und K. N. Trueblood*, S. 43; Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1981.
- ⁵⁾ *D. J. Cram und J. M. Cram*, *Acc. Chem. Res.* **11**, 8 (1978).
- ⁶⁾ *G. W. Gokel und H. D. Durst*, *Synthesis* **1976**, 168.
- ⁷⁾ *J. M. Lehn*, *Acc. Chem. Res.* **11**, 49 (1978).
- ⁸⁾ *J. Ellermann, H. A. Lindner, H. Schössner, G. Thiele und G. Zoubek*, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 1386 (1978).
- ⁹⁾ *F. A. Cotton, D. J. Darensbourg und W. H. Ilsey*, *Inorg. Chem.* **20**, 578 (1981).
- ¹⁰⁾ *K.-F. Tebbe*, *Acta Crystallogr., Sect. C* **40**, 1552 (1984).
- ¹¹⁾ Das Zeichen „c“ bedeutet: $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ist eine echte Teilmenge von $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3]_8(\text{As}_4\text{O}_4)_6$ (1), vgl. auch Zitat⁷⁾.
- ¹²⁾ *D. M. Adams*, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, S. 135, Edward Arnold Publishers, London 1967.

[162/85]