

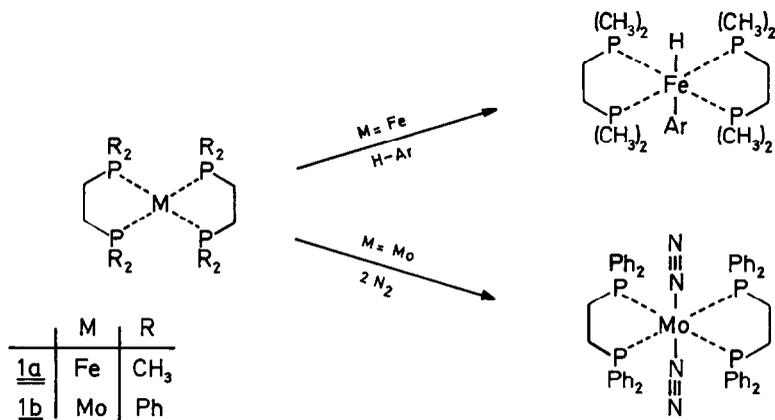
MAKROCYCLISCHE, LUFTBESTÄNDIGE ACHT- UND SECHSELEKTRONENLIGANDEN FÜR
 ÜBERGANGSMETALLE (1)

Thomas Kauffmann* und Johann Ennen

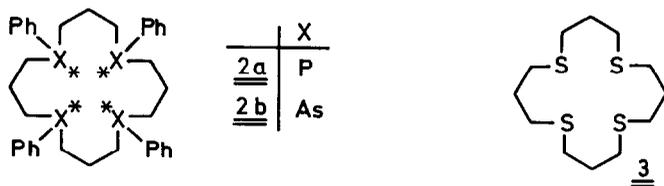
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
 Orléans-Ring 23, D-4400 Münster (Western Germany)

Abstract: The synthesis of five eight-electron-ligands, two six-electron-ligands and one four-electron-ligand for transition metals is described. These heterocycles contain in each case arsenic and sulfur as heteroatoms, and additionally oxygen in one case.

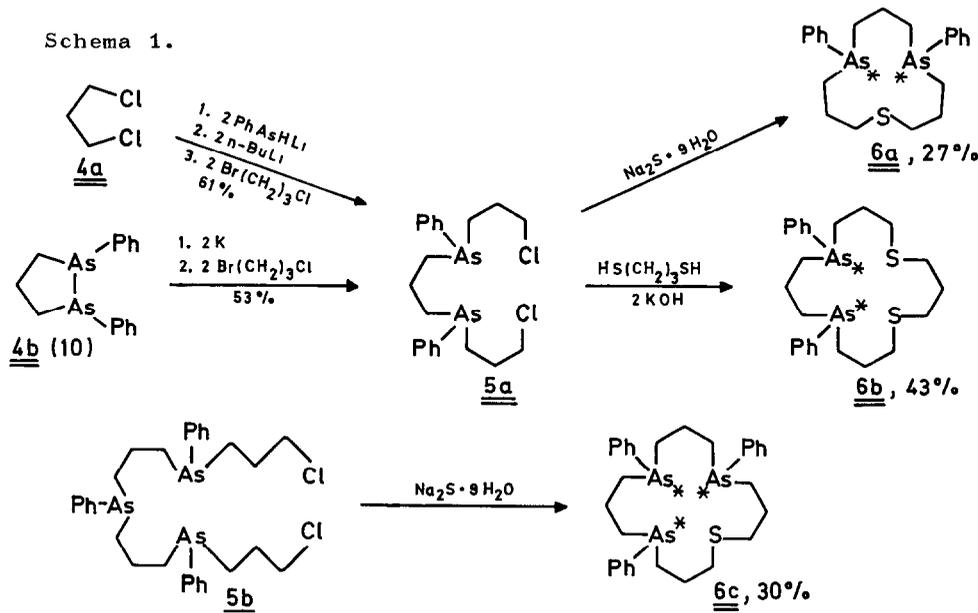
Die Komplexe 1a und 1b, bei denen dem Metall von den beiden Chelatliganden insgesamt acht Elektronen zugeführt werden, zeigen die angegebenen interessanten Reaktionen (2,3):



Statt des Diphosphanliganden-Paares waren in diesen und analogen Fällen makrocyclische Achtelektronenliganden vorteilhafter (4). Makrocyclische Tetraphosphane, z.B. 2a (5), sind wegen ihrer Luftempfindlichkeit und ihrer vier Chiralitätszentren ungünstig. Bei analogen Tetrathioverbindungen, z.B. 3 (6), konnte sich dagegen nachteilig auswirken, daß die Bindungen zum Metall relativ schwach sind und daß keine der Donorgruppen chiral ist (7). In beiden Fällen dürfte es außerdem relativ schwierig sein, gezielt eine Seitenkette aufzubauen.



Nach der Synthese des Kronenarsans 2b (8), das gegenüber 2a den Vorteil besitzt, nicht luftempfindlich zu sein, haben wir daher nach Schema 1 und 2 cyclische luftstabile Liganden synthetisiert, die nebeneinander chirale (Arsanogruppen) und nichtchirale (Thiogruppen) Donorzentren aufweisen. Ein Motiv für diese Synthesen war auch, daß die Affinität von Thiogruppen zu Übergangsmetallen durch Donoratome mit hohem π -Acceptorvermögen (Phosphor, Arsen) erhöht wird (9).



Die bei den Synthesen verwendeten Schlüssel-Verbindungen 5b und 5c wurden wie früher beschrieben (8) synthetisiert, 5a war, wie in Schema 1 angegeben, aus 4a und etwas schlechter aus der Verbindung 4b zugänglich. Nähere Angaben über die Bedingungen für die in Schema 1 und 2 aufgeführten Reaktionen (Molverhältnisse siehe Formelschemata) finden sich in nachstehender Tabelle. - Die Isolierung der Produkte erfolgte in allen Fällen nach Einrotieren durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 mit Benzol (Sdp. 30-60°C)/Diethylether (Mischungen im Bereich 5:1 bis 15:1).

Die Ausbeuten an den Achtelektronenliganden 6b (0l), 6c (0l), 6d (Fp. 65.5°C) und 6k (0l) sind deutlich besser als die Ausbeute an dem Kronenarsan 2b (8). - Die Strukturen dieser Makrocyclen, der makrocyclischen Sechselektronenliganden 6a (0l) und 6f (Fp. 48°C) sowie der ebenfalls

in der Literatur noch nicht beschriebenen Verbindungen 6h (Ol), 6e (Fp. 56°C), 6g (Ol) und 6i (Ol) sind durch $^1\text{H-NMR}$ - (11), $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR- und Massenspektren sowie durch Elementaranalyse belegt.

Schema 2.

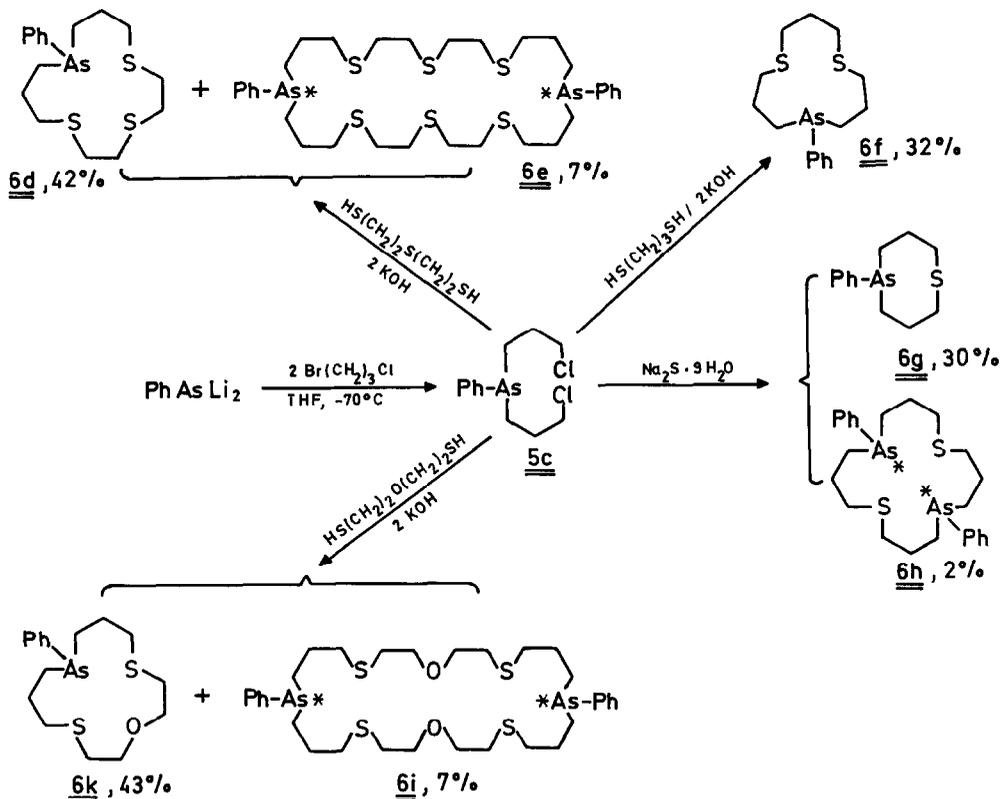


Tabelle: Reaktionsbedingungen

Reaktion	Lösungsmittel	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Dauer (h)	Sonstiges
<u>4a</u> \rightarrow <u>5a</u>	Benzol ^{a)}	20 \rightarrow 60 ^{a)}	0.5	-
<u>4b</u> \rightarrow <u>5a</u>	THF	20 \rightarrow 60 ^{a)}	0.5	-
<u>5a</u> \rightarrow <u>6a</u> ^{b)}	Ethanol	70	24	c)

a) Nach der Bildung des metallierten Diarsans wird auf -50°C abgekühlt und rasch mit $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ versetzt, bei 4a \rightarrow 5a erfolgt zusätzlich Wechsel des Lösungsmittels Benzol gegen THF.

b) Die gleichen Bedingungen gelten für die Synthese von 6b-6i.

c) Hohe Verdünnung (ca. 0.4 mmol Reaktand/h zu 2 l Ethanol gegeben)

DANK

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ka 144/34), dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) Vielelektronenliganden, V. Mitteilung. - IV. Mitteilung: Th. Kauffmann, J. Olbrich, A. Vahrenhorst, Chem. Ber., in Vorbereitung.
- (2) C.A. Tolman, S.D. Ittel, A.D. English, J.P. Jesson, J. Am. Chem. Soc. 98, 6073 (1976); 100, 4080 (1978); 101, 1742 (1979).
- (3) M. Hidaï, K. Tominari, Y. Uchida, J. Am. Chem. Soc. 94, 110 (1972); E.E. van Tamelen, J.A. Gladysz, J.S. Miller, *ibid* 95, 1347 (1973).
- (4) Die Anordnung der Donorgruppen in einem Cyclus führt nicht nur zu besonders festen Bindungen zum Metall, sondern bietet auch bessere Möglichkeiten zum Aufbau von Seitenketten gezielter Länge zur Versorgung des Metallzentrums mit weiteren Elektronen oder zur reversiblen Abschirmung des Metallzentrums.
- (5) L. Horner, H. Kunz, P. Wallach, Phosphorus Sulfur 1975, 63.
- (6) J.S. Bradshaw, J.J. Hui, Y. Chan, B.L. Haymore, R.M. Izatt, J.J. Christensen, J. Heterocycl. Chem. 11, 45 (1974).
- (7) Ein direkt an das Metall gebundenes Chiralitätszentrum kann günstig sein, wenn der Ligand für die Herstellung eines optisch aktiven Katalysators verwendet werden soll.
- (8) J. Ennen, Th. Kauffmann, Angew. Chem. 93, 117 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20, 118 (1981).
- (9) S.E. Livingstone, Q. Rev., Chem. Soc. 19, 386 (1965).
- (10) Synthese von 4b: A. Tzschach, G. Pacholke, Z. Anorg. Allg. Chem. 336, 270 (1965).
- (11) Charakteristische ¹H-NMR Daten (300 MHz, CDCl₃, TMS) der wichtigsten Cyclen: 6a: δ = 1.60-2.05 (m; 14H, As-CH₂-CH₂-), 2.60-2.80 (m; 4H, S-CH₂-), 7.20-7.55 (m; 10 H, Aromaten-H); 6b: δ = 1.65-2.05 (m; 16H, As-CH₂-CH₂- und -CH₂-CH₂-CH₂-S), 2.50-2.80 (m; 8H, S-CH₂-), 7.21-7.53 (m; 10 H, Aromaten-H); 6c: δ = 1.60-2.05 (m; 20 H, As-CH₂-), 2.70 (mc; 4H, S-CH₂-), 7.10-7.55 (m; 15H, Aromaten-H); 6d: δ = 1.68-2.05 (m; 8H, As-CH₂-CH₂-), 2.50-3.00 (m; 12H, S-CH₂-), 7.20-7.55 (m; 5H, Aromaten-H); 6f: δ = 1.60-2.10 (m; 10 H, As-CH₂-CH₂-) und -CH₂-), 2.55-2.95 (m; 8H, S-CH₂-), 7.14-7.55 (m; 5H, Aromaten-H); 6h: δ = 1.70-2.10 (m; 16H, As-CH₂-CH₂-), 2.50-2.75 (m; 8H, -CH₂-S-CH₂-), 7.22-7.50 (m; 10 H, Aromaten-H); 6k: δ = 1.60-2.10 (m; 8H, As-CH₂-CH₂-), 2.50-2.95 (m; 8H, S-CH₂-), 3.50-3.90 (m; 4H, O-CH₂-), 7.14-7.55 (m; 5H, Aromaten-H).

(Received in Germany 10 July 1981)