

lysenprobe von (1) wurde durch fraktionierende Destillation ($K_p = 120\text{--}130^\circ\text{C}/30\text{ Torr}$) und anschließende Gas-Flüssigkeits-Chromatographie erhalten (Silicon OV-1, 5%, auf Uniport KS, 3 m \times 8 mm, 140°C).

Eingegangen am 16. August 1977 [Z 822]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 64035-85-4 / (2): 64035-86-5 / (3): 64056-85-5 / Tetrahydrofuran: 109-99-9 / Diethylmethylsilan: 760-32-7 / Oxetan: 503-30-0 / 7-Oxabicyclo[4.1.0]heptan: 286-20-4.

- [1] 3. Mitteilung über Übergangsmetall-Reaktionen von Silanen. – 2. Mitteilung: [2].
- [2] Y. Seki, A. Hidaka, S. Murai, N. Sonoda, Angew. Chem. 89, 196 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 174 (1977); Y. Seki, S. Murai, A. Hidaka, S. Makino, N. Sonoda, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [3] J. Falbe: Carbon Monoxide in Organic Synthesis. Springer, Berlin 1970.
- [4] W. Reppe, H. Kroper, H. J. Pistor, O. Weissbarth, Justus Liebigs Ann. Chem. 587, 87 (1953).
- [5] L. Roos, R. F. Goetz, M. Orchin, J. Org. Chem. 30, 3023 (1965).
- [6] Die Produkte lassen sich daher als Ausgangsstoffe für weitere Synthesen nutzen. Zur Zeit versuchen wir, die Ausbeuten zu verbessern. Die Elementaranalyse aller neuen Verbindungen ergab die erwarteten Resultate. Spektraldaten: IR (ohne Lösungsmittel) für (1) bis (3): 1725 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (in CCl₄; jeweils s, CHO) für (1): 9.60, für (2): 9.64, für (3): 9.66.
- [7] A. J. Chalk, Chem. Commun. 1970, 847.

Dichloro(porphyrinato)molybdän(IV) – Synthese und Struktur

Von Tharcis Diebold, Bernard Chevrier und Raymond Weiss^[*]

Die meisten der heute bekannten Porphyrinato-molybdän-Derivate sind Oxo-Verbindungen, deren chemisches Verhalten durch die sehr starke Mo=O-Bindung bestimmt wird^[1]. Wir berichten hier über die Synthese und strukturelle Charakterisierung der oxo-freien Dichloro(porphyrinato)molybdän(IV)-Verbindungen MoCl₂(P) mit P=meso-Tetra(*p*-tolyl)porphyrinat(2-) (TTP) oder Octaethylporphyrinat(2-) (OEP). Beide Verbindungen sollten als Ausgangsstoffe für die Synthese anderer Porphyrinatomolybdän-Derivate mit niedrigerer Wertigkeit des Zentralatoms nützlich sein.

Wir leiteten bei Raumtemperatur und unter sorgfältigstem Ausschluß von Sauerstoff gasförmigen Chlorwasserstoff in eine gerührte Lösung von Mo=O(P), P=TTP oder OEP^[1b, 1c, 2]. Es entstand eine braune Lösung, aus der sich die Dichloro-Verbindungen MoCl₂(P) durch Zusatz von Pentan kristallisierten ließen. Sie wurden elementaranalytisch sowie durch IR- und NMR-Spektroskopie identifiziert.

Im fernen Infrarot findet man je eine intensive Bande bei 330 cm⁻¹ für den TTP-Komplex und bei 268 cm⁻¹ für den OEP-Komplex. Wir schreiben diese Banden der asymmetrischen Mo—Cl-Schwingung zu. Läßt man die Dichloro-Verbindungen mit Kalium-thiocyanat reagieren, so verschwinden beide Banden, und statt ihrer erscheinen starke Absorptionen bei 2020 cm⁻¹ (TTP-Komplex) und 2060 cm⁻¹ (OEP-Komplex).

Beide Dichloro(porphyrinato)molybdän(IV)-Verbindungen sind paramagnetisch, denn ihre NMR-Spektren (in CDCl₃ unter Argon) weisen relativ zu Tetramethylsilan große chemische Verschiebungen auf: Man beobachtet für das TTP-Derivat ein Singulett (Methyl-H) bei $\delta = 2.46$, zwei Dubletts (Phenyl-H) mit Zentren bei $\delta = 7.71$ und 10.06 (J=8 Hz) und ein Singulett (Pyrrol-H) bei $\delta = 17.54$. Das Spektrum des OEP-Derivates enthält ein Singulett (Methin-H) bei $\delta = -3.70$, ein bei $\delta = 3.26$ zentriertes Triplett (Methyl-H, J=7.3 Hz) und ein

Quadruplett (Methylen-H) mit dem Zentrum bei $\delta = 14.61$ (J=7.3 Hz).

Die paramagnetische Suszeptibilität wurde NMR-spektroskopisch bei Raumtemperatur nach der Methode von Evans^[3] bestimmt. Die gefundenen Momente μ_{eff} von 2.90 μ_B für das TTP-Derivat und von 2.88 μ_B für das OEP-Derivat entsprechen der Vorstellung, daß das Molybdän die Hochspin-Elektronenkonfiguration d² hat.

Im sichtbaren Spektralbereich findet man für beide Verbindungen (in CH₂Cl₂) je vier Absorptionen, und zwar für den TTP-Komplex bei 550 ($\epsilon \times 10^{-3} = 10$), 488 (28), 429 (105) und 360 nm (42) und für den OEP-Komplex bei 574 (24), 530 (30), 406 (143) und 354 nm (57).

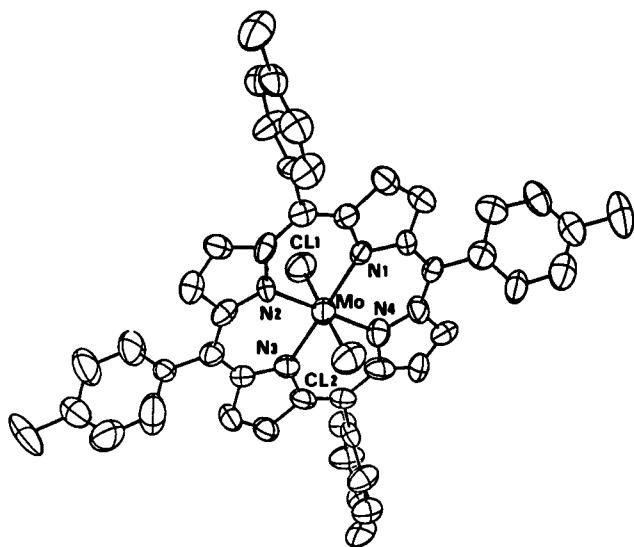


Abb. 1. Kristallstruktur von Dichloro[meso-tetra(*p*-tolyl)porphyrinato]molybdenum(IV), MoCl₂(TTP).

Aus Lösungen des TTP-Komplexes in Benzol/Pentan (60:40 v/v) unter Argon erhält man nach einigen Wochen gut ausgebildete Kristalle des Benzol-Solvates MoCl₂(TTP)·C₆H₆. Sie ermöglichen eine Röntgen-Strukturanalyse^[4], deren Ergebnis in Abbildung 1 gezeigt ist. Die beiden Chloratome sind *trans*-ständig relativ zum Porphyrin-Liganden, der Bindungswinkel Cl(1)—Mo—Cl(2) beträgt 178.4(2) $^\circ$, die mittlere Ebene der vier koordinierenden Stickstoffatome enthält das Molybdänatom, und diese Coplanarität kommt auch in den Winkeln am Molybdänatom zum Ausdruck: $\angle N(1)—Mo—N(3) = 178.4(5)$ $^\circ$, $\angle N(2)—Mo—N(4) = 179.3(5)$ $^\circ$. Die vier Mo—N-Bindungen sind gleich lang (2.07 ± 0.02 Å) und entsprechen damit den Bindungen im Mo(O₂)₂(TTP)^[5] [2.096(4) Å] und im [O=Mo(TTP)]₂O^[1d] [2.094(3) Å]. Die Winkel vom Typ N(1)—Mo—N(2) sind durchschnittlich 90.0(5) $^\circ$ groß. Für $\angle Cl(1)—Mo—N$ findet man 89.6(3) $^\circ$, für $\angle Cl(2)—Mo—N$ 90.4(3) $^\circ$. Obwohl die beiden Chloratome chemisch äquivalent sind, unterscheiden sich die gefundenen Bindungslängen: Cl(1)—Mo = 2.347(4) Å, Cl(2)—Mo = 2.276(4) Å. Eine Erklärung dafür können wir noch nicht geben.

Die Bindungsparameter im Zentralteil des Porphyrinato-Liganden stimmen mit den Werten anderer Metallporphyrine überein^[6]. Die einzelnen Pyrrolringe sind nahezu planar. Ihre Ebenen bilden mit der mittleren Ebene der vier Stickstoffatome Diederwinkel von 2.9° (N-1), 3.7° (N-2), 1.6° (N-3) und 4.2° (N-4) und sind gegeneinander um 4 bis 5° geneigt. Die Abweichungen von der Planarität ähneln denen, die man bei den sogenannten ebenen Porphyrinen und Metallporphyrinen findet^[7].

Die Tolylgruppen bilden mit den Ebenen der Kohlenstoffatome, an die sie gebunden sind, und der diesen benachbarten

[*] Dipl.-Ing. Th. Diebold, Dr. B. Chevrier, Prof. Dr. R. Weiss
Laboratoire de Cristallochimie, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg (Frankreich)

C-Atome der Pyrrolringe Winkel von 83.9°, 78.3°, 85.0° und 65.5°.

Eingegangen am 19. Juli 1977 [Z 821]

CAS-Registry-Nummern:

MoCl₂(TTP) · C₆H₆: 64024-41-5 / MoCl₂(OEP): 64044-69-5 /
Mo=O(TTP): 64024-42-6 / Mo=O(OEP): 32125-06-7.

- [1] a) E. B. Fleischer, T. S. Srivastava, Inorg. Chim. Acta 5, 151 (1971);
b) J. W. Buchler, K. Rohbock, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 1073 (1972);
c) J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock, H. H. Schneehage, Ann. N. Y. Acad. Sci. 206, 116 (1973); Chem. Ber. 106, 2710 (1973); d) J. F. Johnson, W. R. Scheidt, J. Am. Chem. Soc. 99, 294 (1977).
- [2] W. E. Newton, D. C. Bravard, J. W. McDonald, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 11, 553 (1975).
- [3] D. F. Evans, J. Chem. Soc. 1959, 2003.
- [4] Philips-Diffraktometer PW 1100 mit Cu-K α -Strahlung. Die Struktur wurde nach der Schweratom-Methode gelöst und unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff bis zur Konvergenz verfeinert: MoCl₂N₄C₄₈H₃₆ · C₆H₆, orthorhomatisch, Raumgruppe Fdd2, a = 45.159(9), b = 35.671(7), c = 11.199(3) Å, $\rho_{\text{ber.}} = 1.345$, $\rho_{\text{gef.}} = 1.33 \text{ g/cm}^3$ (Flotation in wässriger ZnCl₂-Lösung), Z = 16, R₁ = 0.052, R₂ = 0.063, 1977 einzigartige Daten, I > 3σ(I), 2θ < 126°.
- [5] B. Chevrier, Th. Diebold, R. Weiss, Inorg. Chim. Acta 19, L57-L58 (1976).
- [6] J. L. Hoard in K. M. Smith: Porphyrins and Metalloporphyrins. Elsevier, Amsterdam 1975, Kap. 8.
- [7] B. M. L. Chen, A. Tulinsky, J. Am. Chem. Soc. 94, 4144 (1972); J. W. Lauher, J. A. Ibers, ibid. 95, 5148 (1973); D. L. Cullen, E. F. Meyer, Jr., ibid. 96, 2095 (1974); R. G. Little, J. A. Ibers, ibid. 96, 4440 (1974); 97, 5363 (1975); F. S. Molinaro, J. A. Ibers, Inorg. Chem. 15, 2278 (1976).

Neue aliphatische thioacylierende Reagentien; *tert*-Butylester aliphatischer Dithiocarbonsäuren über Bis(thioacyl)sulfide

Von Shinzi Kato, Takashi Takagi, Tomonori Katada und Masateru Mizuta^[*]

Sterisch gehinderte Ester von Carbonsäuren oder Monothiocarbonsäuren werden am besten aus Alkalimetall-alkoholaten bzw. -thiolaten mit Acylhalogeniden oder Anhydriden dargestellt. Für die Synthese der Dithio-Analoga, speziell der Ester vom Typ (3), R = Alkyl, war diese Methode jedoch nur begrenzt brauchbar, da aliphatische Thioacylchloride

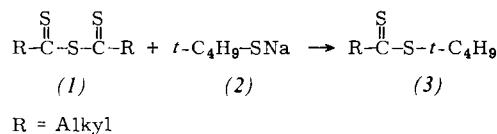


Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen vom Typ (1) und (3). IR (unverdünnt) für alle Verbindungen [außer (1b)] $\tilde{\nu} = 1220 \text{ cm}^{-1}$.

	(1a)	(1b)	(1c)	(3a)	(3b)	(3c)
R	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉
Ausb. [%]	94	93	92	16	20	18
Kp [°C/Torr]				51-53/4	73-75/4	85-86/7
UV/VIS λ_{max} (ϵ_{max})						
[nm] [a] π^*	349 (11600)	351 (12000)	349 (10800)	306 (12950)	305 (11900)	306 (10200)
$\pi \rightarrow \pi^*$	516 (20)	517 (23)	516 (18)	478 (16)	478 (14)	478 (17)
¹ H-NMR [b]		1.39 (d, 12 H, CH ₃), 3.70 (m, 2 H, CH)		0.95 (t, 3 H, CH ₃), 2.0-1.3 (m, 2 H, CH ₂), 2.87 (t, 2 H, CH ₂)	1.24 (s, 6 H, CH ₃), 3.32 (m, 1 H, CH)	0.95 (t, 3 H, CH ₃), 1.9-1.2 (m, 4 H, CH ₂), 2.90 (t, 2 H, CH ₂)
δ -Werte						

[a] In Cyclohexan.

[b] (1b) in CCl₄, (3a)-(3c) in CDCl₃. Signale (Singulets) der *tert*-Butylgruppen: (3a) und (3c): $\delta = 1.57$, (3b): $\delta = 1.58$.

[*] Prof. Dr. S. Kato [*], T. Takagi, T. Katada, Prof. Dr. M. Mizuta
Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University
Kagamihara, Gifu 504 (Japan)

[+] Korrespondenzautor.

schwer zugänglich sind und aliphatische Bis(thioacyl)sulfide (1) nicht zur Verfügung standen. Wir konnten jetzt die Verbindungen (1) wie die aromatischen Analoga^[11] aus der aliphatischen Dithiocarbonsäure und Dicyclohexylcarbodiimid, jedoch unterhalb -5°C, darstellen (siehe Tabelle 1).

Mit diesen Thioanhydriden (1) und mit dem Thiolat (2) gelang die Synthese der sterisch gehinderten Ester vom Typ (3). Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Strukturen der Verbindungen (1) und (3) sind mit den Ergebnissen der Elementaranalyse sowie den IR-, UV- und ¹H-NMR-Spektren in Einklang. Die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande von (3) ist gegenüber denjenigen von sterisch nicht gehinderten aliphatischen Diethoestern um 17-18 nm bathochrom verschoben.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (3b): Eine Lösung von 2.24 g (20 mmol) (2) in 10 ml wasserfreiem Ethanol wurde innerhalb von 30 min in eine eiskalte Lösung von 2.06 g (10 mmol) (1b) (vgl. ^[11]) in 70 ml wasserfreiem n-Hexan getropft. Danach wurde die Lösung 5 h bei Raumtemperatur gerührt, mit kaltem Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Die Destillation des Rückstandes ergab analytisch reines *tert*-Butyl-dithioisobutyrat (3b), eine orange Flüssigkeit, in 20 % Ausbeute.

Eingegangen am 8. August 1977 [Z 819a]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 64035-98-9 / (1b): 64035-95-6 / (1c): 64056-84-4 / (2): 29364-29-2 /
(3a): 64035-82-1 / (3b): 64035-83-2 / (3c): 64035-84-3.

[1] S. Kato, T. Katada, M. Mizuta, Angew. Chem. 88, 844 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 766 (1976).

(2,4-Diisopropyl-1,3-dithietan-2,4-diyl)bis(dithioisobutyrat), ein dimeres Bis(thioacyl)sulfid

Von Shinzi Kato, Akira Hori, Takashi Takagi und Masateru Mizuta^[*]

In früheren Arbeiten^[1] haben wir die Isolierung von Bis(thioacyl)sulfiden (1) beschrieben (Schema 1, Weg A), die als Zwischenstufen der Cyclisierung von Dithiosäuren zu He-