

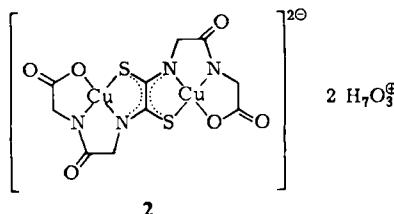
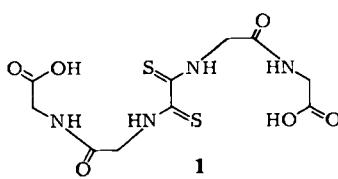
- [1] V. Boekelheide, R. A. Hollins, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3201; F. Vögtle, U. Wolz, *Chem. Exp. Didakt.* 1 (1975) 15.
- [2] a) 1: Nach Chromatographie an Sephadex LH 20 und SiO_2 (40°C , Dimethylformamid bzw. Benzol); Kristallisation durch langsames (ca. 8 Wochen) Verdampfen des Lösungsmittels Toluol; ab 230°C Rot, ab 275°C Dunkelrotfärbung, bis 310°C kein Schmelzen; Löslichkeit: in *n*-Hexan und EtOH ca. 10^{-5} mol/L, in Toluol ca. $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L, gut löslich in Säuren; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.43, 7.33, 7.13, 7.03$ (q, aromat. H), 3.89 (s, CH_2); MS: m/z 480, 194, 210, 120, 227, 254, 181, 240, 526, 135; FD-MS: m/z 480; b) 2: ab 250°C Verfärbung ca. 290°C Zers.; in *n*-Hexan und EtOH unlöslich, in Toluol, CH_2Cl_2 und CHCl_3 spektroskopische Mengen in übersättigten Lösungen, trockene Proben lösen sich nicht; gut löslich in H_2SO_4 und CF_3COOH unter langsamer Zersetzung; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , übersättigt): $\delta = 7.31, 7.22$ (d, aromat. H (2:1)), 3.98 (s, br., CH_2); MS: m/z 596, keine Fragmentierung; Hochauflösung [2c]: m/z 596.1196 (ber.), 596.1195 (gef.); c) wir danken Dr. Rodzinski, Universität Stuttgart, für dieses Spektrum.
- [3] G. Sawitzki, H. Rau, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 993.
- [4] Zum Beispiel L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaka 1948, S. 172; L. S. Lermann, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 49 (1963) 94.
- [5] E. Lüddecke, H. Rau, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

Ein neuer Bischelat-Ligand mit zwei vierzähligen N,N,O,S -Untereinheiten – Synthese und Eigenschaften seines zweikernigen Cu^{II} -Komplexes

Von Jean Jacques Girerd und Olivier Kahn*

Gegenwärtig wird vielerorts an der Synthese neuer Doppelchelatbildner gearbeitet^[1]; diese und die entsprechenden zweikernigen Komplexe haben viele potentielle Anwendungsmöglichkeiten, z. B. bei der homogenen Katalyse, bei der Aktivierung kleiner Moleküle, in der Elektrochemie und als Modelle bioanorganischer Systeme. Darüber hinaus erhielt man über die Komplexe Einblick in den Mechanismus der Austauschwechselwirkungen zwischen Metall-Ionen^[2]. Im Hinblick darauf sind solche Bischelat-Liganden von besonderem Interesse, die elektronische Effekte der Metall-Ionen auch über einen größeren Abstand vermitteln können. Wir entwickelten eine Strategie zur Synthese derartiger Systeme; dabei ist wichtig, daß die Brücke zwischen den beiden chelatbildenden Liganden Schwefelatome enthält^[3].

Wir berichten nun über die Synthese der Dicarbonsäure 1 aus Dithiooxamid $\text{C}_2\text{S}_2(\text{NH}_2)_2$ und Glycylglycin $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (1:2). Nach Abspaltung von



[*] Prof. Dr. O. Kahn, Dr. J. J. Girerd
Laboratoire de Spectrochimie des Éléments de Transition
ERA 672, Université de Paris Sud
F-91405 Orsay Cedex (Frankreich)

sechs Protonen kann 1 als neuer Bischelat-Ligand mit zwei vierzähligen Untereinheiten fungieren. In der Tat reagiert $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit 1 zu dem zweikernigen Cu^{II} -Komplex 2, der in den üblichen protonischen Lösungsmitteln unlöslich ist; er löst sich jedoch mit leuchtend grüner Farbe in basischem Medium. Das UV/VIS-Spektrum weist Banden bei $\lambda = 540$ ($\varepsilon = 400$) und 420 nm (1100) auf, die einem d-d- bzw. $\sigma(\text{s})\text{-d}_x\text{-d}_y$ -Übergang zuzuordnen sind.

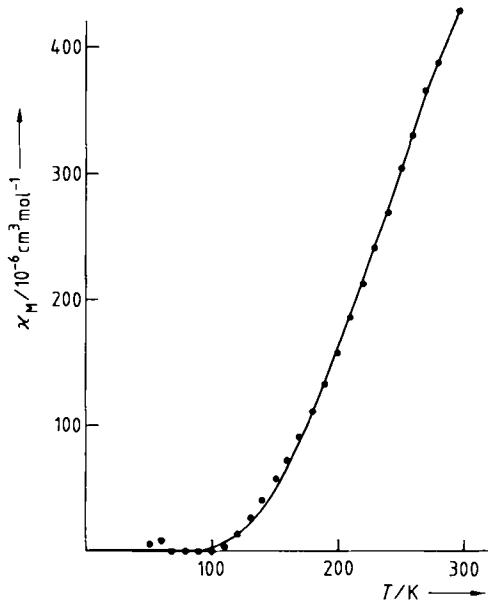


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_M von 2: • gemessene und für den nicht-koppelnden Cu^{II} -Anteil korrigierte Werte; — berechnete Kurve [4].

Die Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_M zwischen 50 und 300 K zeigt Figur 1; der Verlauf ist charakteristisch für einen zweikernigen Cu^{II} -Komplex mit sehr starker intramolekularer antiferromagnetischer Kopplung. Der Energieunterschied J zwischen Singulett- und Triplet-Zustand beträgt -630 cm^{-1} ^[4]. Diese magnetische Eigenschaft ähnelt der der zweikernigen Komplexe von *N,N'*-Bis(2-hydroxyethyl)dithiooxamid^[3]. 2 enthält keine COOH- und NH-Protonen mehr, wie IR-spektroskopisch sichergestellt wurde. Die magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften von 2 sprechen für die in der Formel angegebene Struktur.

Eingegangen am 22. Juni 1981,
in erweiterter Fassung am 8. März 1982 [Z 92]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 953–960

- [1] Siehe z. B.: U. Casellato, P. A. Vigato, D. E. Fenton, M. Vidali, *Chem. Soc. Rev.* 8 (1979) 199; J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 49.
- [2] Siehe z. B.: S. L. Lambert, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2683; J. Jaud, Y. Journaux, J. Galy, O. Kahn, *Nouv. J. Chim.* 4 (1980) 629.
- [3] J. J. Girerd, S. Jeannin, Y. Jeannin, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3034; C. Chauvel, J. J. Girerd, Y. Jeannin, O. Kahn, G. Lavigne, *ibid.* 18 (1979) 3015.
- [4] Die beobachtete molare magnetische Suszeptibilität χ_M wurde hinsichtlich des diamagnetischen Beitrags ($-370 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) und eines geringen Anteils nicht-koppelnder Cu^{II} -Verunreinigung (dafür nahmen wir an, daß χ_M dem Curieschen Gesetz $N\beta^2 g^2 / 4kT$ folgt) korrigiert. χ_M wurde dann mit folgendem Ausdruck angepaßt:

$$\chi_M = \frac{2N\beta^2 g^2}{kT} \left[3 + \exp \left(-\frac{J}{kT} \right) \right]^{-1} + Na$$

g beträgt 2.02 und Na ist zu vernachlässigen. Der in [3] definierte „Übereinstimmungsfaktor“ beträgt dann $0.8 \cdot 10^{-4}$.