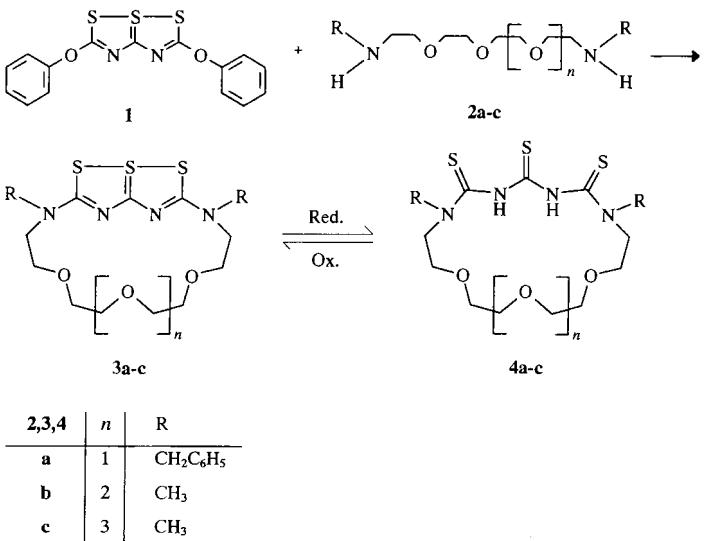


- [2] H. Shinohara, H. Yamaguchi, N. Hayashi, H. Sato, M. Ohkohchi, Y. Ando, Y. Saito, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4259–4261.
[3] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Nakao, Y. Achiba, K. Kobayashi, S. Nagase, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1228–1230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1094–1096.
[4] T. Akasaka, S. Nagase, K. Kobayashi, T. Suzuki, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Achiba, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2303–2304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2139–2141.
[5] H. Shinohara, N. Hayashi, H. Sato, Y. Saito, X.-D. Wang, T. Hashizume, T. Sakurai, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13438–13440.
[6] R. Beyers, C.-H. Kiang, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries, C. S. Yannoni, D. S. Bethune, H. C. Dorn, P. Burbank, K. Harich, S. Stevenson, *Nature* **1994**, *370*, 196–199.
[7] S. Nagase, K. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 319–324.
[8] K. Kobayashi, S. Nagase, T. Akasaka, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 230–236.
[9] E. Yamamoto, M. Tansho, T. Tomiyama, H. Shinohara, H. Kawahara, Y. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2293–2294.
[10] Y. Miyake, S. Suzuki, Y. Kojima, K. Kikuchi, K. Kobayashi, S. Nagase, M. Kainoshio, Y. Achiba, Y. Maniwa, K. Fisher, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9579–9581.
[11] M. M. Alvarez, E. G. Gillan, K. Holczer, R. B. Kaner, K. S. Min, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10561–10563.
[12] T. C. Bedard, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10662–10671.
[13] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos in *An Atlas of Fullerenes*, Clarendon, Oxford, **1995**.
[14] F. H. Henrich, R. H. Michel, A. Fischer, S. Richard-Schneider, S. Gilb, M. M. Kappes, D. Fuchs, M. Bürk, K. Kobayashi, S. Nagase, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1839–1841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1732–1734.
[15] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 94*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, **1995**.
[16] K. Kobayashi, S. Nagase, T. Akasaka, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 502–506.
[17] Siehe z. B.: R. G. Kidd in *NMR of Newly Accessible Nuclei*, Vol. 1 (Hrsg.: P. Laszlo), Academic Press, New York, **1983**, S. 103–131.

merksamkeit erfahren makrocyclische Verbindungen, deren Eigenschaften sich durch chemische oder physikalische Einwirkung reversibel ändern.^[11] Dies geschieht über Funktioneinheiten im Makrocyclus, die beispielsweise reversibel isomerisieren, wie die Azogruppe,^[12] oder reversible Redoxreaktionen eingehen, wie Dithiol-Disulfid-Systeme.^[13] Auf diese Weise können gezielt Änderungen der Werteigenschaften wie Bindungsstärke und -selektivität erreicht und zur Bindung, Abtrennung oder Detektion wertvoller oder toxischer Substanzen genutzt werden.^[14] Ein interessanter Ansatz, um zu im genannten Sinne modifizierbaren makrocyclischen Wirtverbindungen für Kationen zu gelangen, ist die Verknüpfung von Trithiadiazapentaleneinheiten mit Diaminopolyethern zu Pentalen-Kronenverbindungen. Dabei sind die Trithiapentalene wegen ihres besonderen Bindungscharakters ein sowohl in theoretischer als auch in synthetischer Hinsicht interessanter Synthesebaustein.^[15]

Die von uns hergestellten 2,5-Bis(aryloxy)-3,3a λ^4 -trithia-1,6-diazapentalene^[6a] bieten sich insbesondere zu Reaktionen mit Nucleophilen an. So führt die Umsetzung des Diphenylderivats **1** mit α,ω -Diaminopolyethern **2** im Molverhältnis 1:1 in hohen Ausbeuten zu verbrückten Bispenetalenen, die als Ausgangsverbindungen für Großhohlraummoleküle dienen können.^[6b] Hier beschreiben wir die Synthese und die mit Extraktions- und Transportstudien ermittelten Komplexbildungseigenschaften der Pentalen-Kronenether **3a–c** und der aus ihnen durch Reduktion zugänglichen Thioharnstoffderivate **4a–c**.



Der beschriebene Syntheseweg ermöglicht den Zugang zu einer Klasse von Kronenethern, die das Redoxsystem Trithiadiazapentalen-Trithiotriuret zur Steuerung der Erkennungseigenschaften enthalten.

Zu den Verbindungen **3** gelangt man durch Umsetzung von **1** mit **2** im Molverhältnis 1:2. Ein Ringschluß erfolgt allerdings nur, wenn die Polyetherkette ausreichend lang ist ($n \geq 1$). Die Strukturen der Pentalen-Kronenverbindungen **3a–c** konnten ¹³C-NMR-spektroskopisch und FAB-massenspektrometrisch gesichert werden, und sie werden durch das Ergebnis einer Röntgenkristallstrukturanalyse von **3b**^[7] bestätigt (Abb. 1).

Die Makrocyclen **3** lassen sich mit Zink in Essigsäure zu den entsprechenden Trithiotriureten **4** reduzieren. Die Reoxidation gelingt quantitativ durch Luftsauerstoff. Als Feststoffe sind die Verbindungen **4a–c** bei Raumtemperatur gegenüber Luftsauerstoff mehrere Monate stabil.

Kronenether mit Trithiadiazapentalen-Trithiotriuret-Redoxsystem**

Heinz Graubaum,* Franz Tittelbach, Gerhard Lutze, Karsten Gloe,* Melinda Mackrodt, Torsten Krüger, Norbert Krauß, Alfred Deege und Heike Hinrichs

Professor Leonard F. Lindoy zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Wirt-Gast-Chemie vielfältig funktionalisierbarer Makrocyclen ist von großem praktischem Interesse. Besondere Auf-

[*] Dr. H. Graubaum, Dr. F. Tittelbach, Dr. G. Lutze

Institut für Angewandte Chemie Adlershof
Rudower Chaussee 5, D-12484 Berlin
Telefax: Int. + 30/63924103

Prof. Dr. K. Gloe, M. Mackrodt, T. Krüger
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Mommsenstraße 13, D-01062 Dresden

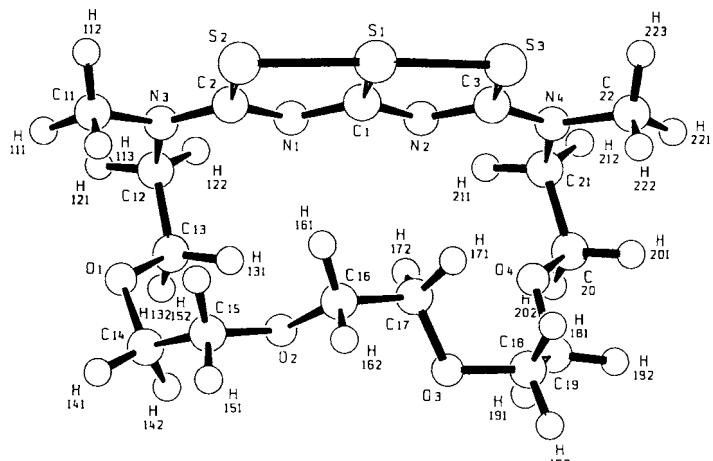
Telefax: Int. + 351/463-7287

E-mail: karsten.gloe@chemie.tu-dresden.de

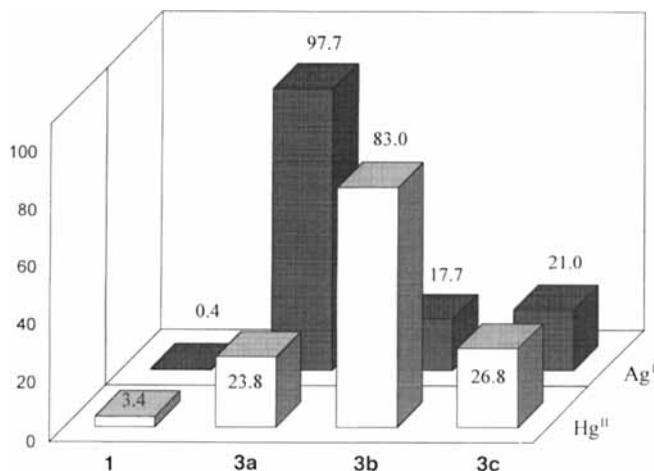
Dr. N. Krauß
Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin

A. Deege, H. Hinrichs
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr

[**] Diese Arbeit wurde von der Akademie der Naturforscher Leopoldina (H. Graubaum) und vom Fonds der Chemischen Industrie (H. Graubaum und K. Gloe) gefördert. Herrn Prof. Dr. M. T. Reetz (MPI für Kohlenforschung, Mülheim) danken wir für die großzügige Hilfe bei den Transportversuchen und Herrn Prof. Dr. H. Schneider (MPI für biophysikalische Chemie, Göttingen) für die Unterstützung bei der Bestimmung der Stabilitätskonstanten. M. Mackrodt dankt für ein Promotionsstipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes.

Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall [7].

Das Komplexbildungsverhalten der neuen Pentaleno-Kronenverbindungen und des Ausgangspentalens **1** wurde durch Flüssig-flüssig-Extraktionsexperimente im System Metallsalz-Pikrinsäure-H₂O/Ligand-CHCl₃ untersucht.^[8] Dabei zeigte sich, daß das offenkettige **1** die betrachteten Metallionen nur in sehr geringem Umfang extrahiert (siehe Abb. 2 für Ag^I und

Abb. 2. Flüssig-flüssig-Extraktion von Ag^I und Hg^{II} mit dem offenkettigen Trithiadiazapentalen **1** und den Pentaleno-Kronenverbindungen **3a-c**. $c_M = 1 \times 10^{-4}$ M (AgNO₃ bzw. HgCl₂), $c_{\text{HgPik}} = 5 \times 10^{-3}$ M, $c_L = 1 \times 10^{-3}$ M in CHCl₃. Auf der Ordinate ist die Extraktionsausbeute in Prozent aufgetragen.

Hg^{II}). Erst deren Koordination in einem makrocyclischen Ring-System (**3a-c**) führt zu einem signifikanten Anstieg der Extraktionsausbeute, wobei jedoch für Na^I, K^I, Cs^I, Sr^{II}, Ca^{II}, Zn^{II}, Co^{II} und Cu^{II} auch hier nur Werte von maximal 1 % erreicht werden. Bemerkenswert ist dagegen das Ergebnis der Extraktion von Ag^I und Hg^{II} mit den Verbindungen **3**. Wie Abbildung 2 zeigt, überführt **3a** Ag^I nahezu quantitativ in die organische Phase (als Pikrat), während mit den beiden Liganden **3b** und **3c** lediglich eine Extraktionsausbeute von etwa 20 % resultiert.^[9] Dieses Ergebnis korreliert mit dem Gang der Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe in homogener Lösung, die potentiometrisch in Aceton ermittelt wurden:^[10] **3a** ($\lg K_{\text{AgL}} = 6.84 \pm 0.08$) > **3b** (4.51 ± 0.07) ≈ **3c** (4.50 ± 0.11).

Im Gegensatz zu Ag^I wird Hg^{II} von dem bezüglich der Ringgröße mittleren Makrocyclus **3b** am stärksten komplexiert. In

diesem Fall wird HgCl₂ zu über 80 % extrahiert,^[11] während die Extraktionsausbeute sowohl mit der kleineren als auch mit der größeren makrocyclischen Verbindung mit ca. 25 % signifikant niedriger ist (Abb. 2).

Diese Unterschiede im Verhalten sind offensichtlich eine Folge der unterschiedlichen Struktur der gebildeten Ag^I- und Hg^{II}-Komplexe. Dafür sprechen semiempirische Molecular-Modeling-Rechnungen an den 1:1-Komplexen mit den untersuchten Liganden.^[12] Abbildung 3 zeigt das Ergebnis für die Ag^I- und Hg^{II}-Komplexe von **3a** und **3b**. Während im Fall von Ag^I fünf Bindungen zu den zwei Stickstoffatomen des Pentalenens und den vier Ethersauerstoffatomen von **3a** in einer annähernd symmetrischen Anordnung resultieren, ist der Komplex mit **3b** mit nur vier Bindungen und insgesamt größeren Abständen deutlich ungünstiger. Im Fall von HgCl₂ als komplexerer Spezies ergeben sich für **3b** Wechselwirkungen sowohl zu den Stickstoffatomen des Pentalen als auch zu allen Sauerstoffatomen im Ring. Demgegenüber koordinieren von **3a** neben den ähnlich weit entfernten Stickstoffatomen nur noch zwei der Sauerstoffatome.

Um zu klären, ob die Bindung von Ag^I und Hg^{II} vom Oxidationszustand des Liganden (**3/4**) abhängt, wurden auch die Thioharnstoffderivate **4** in Extraktionsexperimenten eingesetzt. Dabei ergaben sich keine Unterschiede in den Extraktionseigenschaften: Alle Verbindungen extrahieren Ag^I und Hg^{II} nahezu quantitativ. Dieses Ergebnis ist offensichtlich auf eine Änderung des Bindungsmusters bei der Komplexbildung zurückzuführen, wobei nach unseren Rechnungen die Thioharnstoffschwefelatome als Koordinationszentren wirken und keine Anordnung des Metallions im makrocyclischen Ring erfolgt.

Insgesamt ergibt sich mit den neuen Liganden eine interessante Differenzierung hinsichtlich der Komplexbildung mit den koordinationschemisch ähnlichen Metallionen Ag^I und Hg^{II} in Abhängigkeit von der Größe des makrocyclischen Hohlraums und der vorliegenden Komponente des Redoxsystems. Eine signifikante Änderung der Gastselektivität zeigen die Redoxpaare **4b/3b** für Ag^I sowie **4a/3a** für Hg^{II}. Dabei ist die bindende Funktion durch die Trithiotriuret- und die nichtbindende durch die Trithiadiazapentaleneinheit bedingt.

Versuche, kristalline Komplexe der Pentaleno-Kronenether zu erhalten, führten im Falle von **3a** zu einem 1:1-Komplex mit Natriumpikrat und im Falle von **3b** zu zwei 1:1-Komplexen mit Ammoniumrhodanid und mit Benzylammoniumperchlorat.^[13] Nach einer noch nicht optimierten Röntgenstrukturanalyse befindet sich das Ammoniumkation in NH₄SCN·**3b** zentriert im Ring und ist durch die beiden Stickstoffatome der Pentaleneinheit und die vier Ethersauerstoffatome gebunden.

Die Bildung des Ammoniumrhodanid-**3b**-Komplexes veranlaßte uns, die Transporteigenschaften der Verbindungen **3a-c** auch am Beispiel von L-Phenylalanin mit Hilfe der Flüssigmembrantechnik zu untersuchen. Die Versuchsbedingungen wurden entsprechend den von Reetz et al. kürzlich publizierten Parametern mit 3,5-Bis(trifluormethyl)benzolboronsäure als Synergist^[14] gewählt. Die Ergebnisse zeigen erwartungsgemäß eine Abstufung in den Transportausbeuten in Abhängigkeit von der Größe des Makrocyclus: **3b** ($T_R = 1037$) > **3a** (417.2) > **3c** (74.1);^[15] d. h. **3b** weist mit Abstand die höchste Transportausbeute auf und ist hierin vergleichbar mit [18]Krone-6 ($T_R = 1270$). Extraktionsuntersuchungen mit ¹⁴C-markiertem L-Phenylalanin bestätigen gleichfalls diese Affinitätsreihe.

Experimentelles

3a-c: 2 mmol **1** mit 4 mmol **2a-c** in 200 mL Chloroform bei 25 °C 2–3 d röhren; über eine Säule (Kieselgel 60, Korngöße 63–100 µm, Merck) chromatographieren (Elution von Phenol mit Chloroform/Aceton 20/1 und von **3a-c** mit Chloroform/Aceton 2/1). **3a:** 27 %, Schmp. 152–154 °C, ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 49.1 (NCH₂),

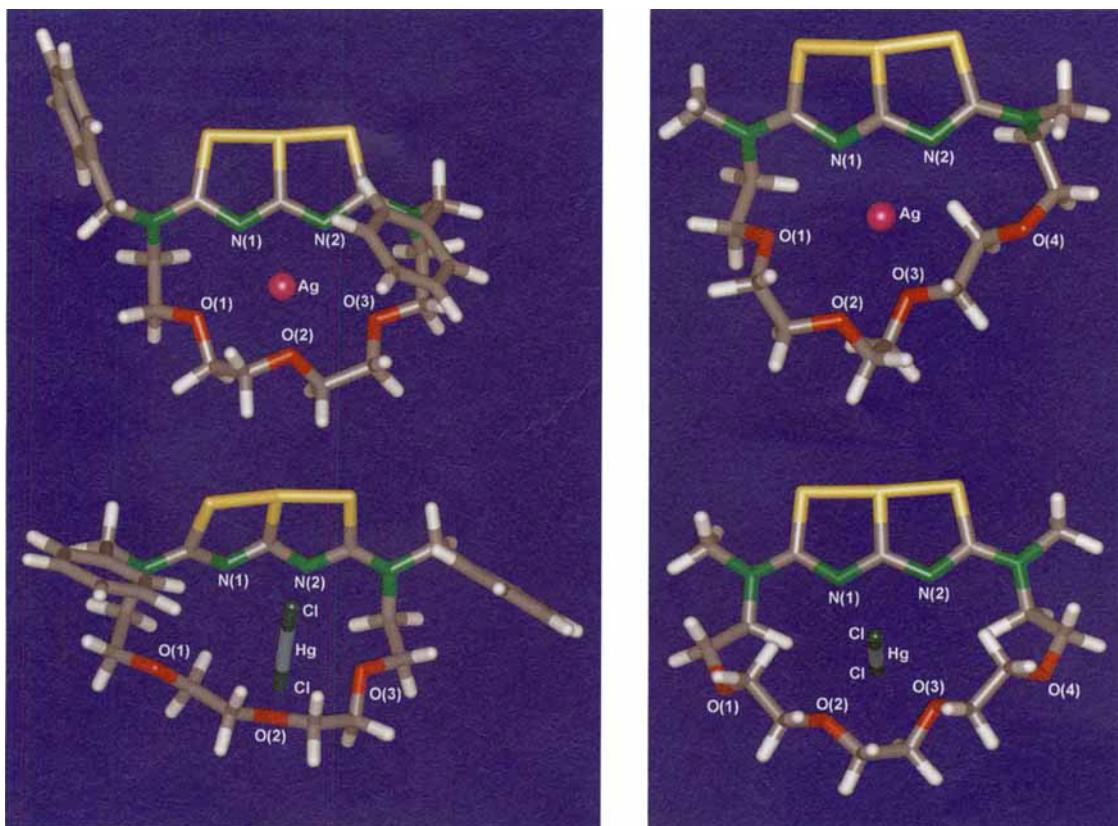


Abb. 3. Durch semiempirische Rechnungen (PM3 und ZINDO/1) ermittelte Strukturen der Komplexe von Ag^{I} (oben) und Hg^{II} (unten) mit **3a** (links) und **3b** (rechts). Ausgewählte Abstände [\AA]: für **3a**: $\text{Ag-N}(1) = \text{Ag-N}(2)$ 2.25, $\text{Ag-O}(1)$ 2.65, $\text{Ag-O}(2)$ 2.62, $\text{Ag-O}(3)$ 2.80; $\text{Hg-N}(1)$ 2.85, $\text{Hg-N}(2)$ 2.65, $\text{Hg-O}(1)$ 4.33, $\text{Hg-O}(2)$ 2.31, $\text{Hg-O}(3)$ 2.32; für **3b**: $\text{Ag-N}(1)$ 2.35, $\text{Ag-N}(2)$ 2.35, $\text{Ag-O}(1)$ 3.23, $\text{Ag-O}(2)$ 3.01, $\text{Ag-O}(3)$ 2.82, $\text{Ag-O}(4)$ 4.62; $\text{Hg-N}(1)$ 2.72, $\text{Hg-N}(2)$ 2.76, $\text{Hg-O}(1)$ 2.96, $\text{Hg-O}(2)$ 2.62, $\text{Hg-O}(3)$ 2.74, $\text{Hg-O}(4)$ 2.97.

56.3, 127.4, 128.0, 128.8, 135.5 (Benzyl-C), 66.4, 69.2, 70.2 (OCH_2), 184.0 (C-2,5), 186.8 (C-3a), MS(FAB): m/z (%) = 531(48, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 553(48, $[\text{M} + \text{Na}]^+$); **3b**: 17.5%, Schmp. 135–137 °C, ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 39.2–40.2 (NCH_3), 51.1–53.8 (NCH_2), 67.0, 71.9 (OCH_2), 183.4 (C-2,5), 186.0 (C-3a), MS(FAB): m/z (%) = 423(48, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 389(14, $[\text{M} - \text{SH}]^+$); **3c**: 18.8%, Schmp. 66–71 °C (Acetonitril), ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 39.7–40.5 (NCH_3), 51.7–54.0 (NCH_2), 68.0–71.0 (OCH_2), 182.2, 182.8 (C-2,5), 185.7, 185.9 (C-3a), MS(FAB): m/z (%) = 467(100, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 433(28, $[\text{M} - \text{SH}]^+$).

4a–c: 0.50 mmol **3a–c** und 150 mg Zinkstaub in 5 mL Essigsäure 30 min bei 25 °C unter Einleiten von Stickstoff röhren, nach Zusatz von weiteren 50 mg Zinkstaub nochmals 15 min röhren, mit einer wäßrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisieren und mit Chloroform extrahieren, mit Wasser waschen, im Vakuum einengen und über eine Säule (Kieselgel 60, Korngröße 63–100 μm , Merck) chromatographieren. **4a** (Eluent: Heptan/Aceton 1/1): 85%, amorph, ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 50.3–51.7 (NCH_2), 56.7–58.5, 127.4, 128.0, 128.8, 135.5 (Benzyl-C), 68.2–70.8 (OCH_2), 162.4, 178.2, 180.6 (CS), MS(FAB): m/z (%) = 533(62, $[\text{M} + \text{H}]^+$); **4b** (Eluent: Heptan/Aceton 4/5 bis 2/5): 44%, Schmp. 140–141 °C, ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 40.1–40.8 (NCH_3), 53.2–54.2 (NCH_2), 67.4–71.8 (OCH_2), 162.2, 179.5, 180.6 (CS), MS(FAB): m/z (%) = 425(100, $[\text{M} + \text{H}]^+$); **4c** (Eluent: Heptan/Aceton 4/5 bis 3/5): 57%, amorph, ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 40.1–40.8 (NCH_3), 52.2–52.8 (NCH_2), 67.4–69.8 (OCH_2), 162.4, 178.2, 180.6 (CS), MS(FAB): m/z (%) = 469(54, $[\text{M} + \text{H}]^+$).

Eingegangen am 23. Januar 1997 [Z10025]

Stichworte: Kronenetherverbindungen · Quecksilber · Silber · Wirt-Gast-Chemie

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995, S. 124–138; K. Schaumburg, J.-M. Lehn, V. Gouille, S. Roth, H. Byrne, S. Hagen, J. Poplawski, K. Brunfeldt, K. Bechgaard, T. Björnholm, P. Frederiksen, M. Jorgensen, K. Lerstrup, P. Sommer-Larsen, O. Goscinski, J.-L. Calais, L. Eriksson in *Nanostructures Based on Molecular Materials* (Hrsg.: W. Göpel, C. Ziegler), VCH, Weinheim, 1992, S. 153–173; S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* 1995, 1, 275–284; S. H. Kawai, S. L. Gilat, R. Ponsinet, J.-M. Lehn, *ibid.* 1995, 1, 285–293; Z. Chen, L. Echegoyen in *Crown Compounds: Toward Future Applications* (Hrsg.: S. R. Cooper), VCH, Weinheim, 1992, S. 27–39.

- [2] S. Shinkai, T. Ogawa, T. Nakaji, Y. Kusano, O. Manabe, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4569–4572; S. Shinkai, T. Nakaji, Y. Nishida, T. Ogawa, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 5860–5865.

- [3] S. Shinkai, K. Inuzuka, O. Miyazaki, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3950–3955; T. Nabeshima, H. Furusawa, Y. Yano, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1849–1851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1750–1751; H. Graubaum, F. Tittelbach, G. Lutze, K. Gloe, M. Mackrodt, *J. prakt. Chem.* 1997, 339, 55–58.

- [4] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995, S. 55–87.

- [5] N. Lozac'h, *Adv. Heterocycl. Chem.* 1971, 13, 161–234; C. T. Pederson, *Sulfur Rep.* 1980, 54–77; M. Yokoyama, T. Shiraishi, H. Hatanaka, K. Ogata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1704–1705.

- [6] a) H. Graubaum, H. Seeboth, P. Zalupsky, *Monatsh. Chem.* 1989, 120, 997–1002; b) H. Graubaum, G. Lutze, F. Tittelbach, *Chem. Ber.* 1994, 127, 2209–2213.

- [7] Die kristallographischen Daten der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur **3b** wurden als „supplementary publication no. CCDC-100323“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

- [8] Die Extraktionsversuche wurden bei (25 ± 1) °C, einem Phasenverhältnis von 1:1 und einer Schütteldauer von 30 min unter Einsatz der Radiotracermethode durchgeführt. Zu den Konzentrationen siehe Abb. 2. $D_M = c_{\text{M(org)}}/c_{\text{M(w)}}$, $E_w [\%] = 100 D_M/(D_M + 1)$ (c_w = Konzentration des Metallsalzes in der organischen (org.) und in der wäßrigen Phase (w)); vgl. K. Gloe, P. Mühl, *Isotopenpraxis* 1979, 15, 236–239.

- [9] Aus Extraktionsexperimenten lässt sich über $D_M = f(c_L)$ die Zusammensetzung der extrahierten Komplexe bestimmen. Danach handelt es sich bei den gewählten Bedingungen um 1:1-Komplexe. Ag^{I} bildet bei höheren Ligandenkonzentrationen auch $[\text{AgL}_2]^+$ -Komplexe.

- [10] Die Messungen wurden mit AgClO_4 und $(\text{Et}_4\text{N})\text{ClO}_4$ (5×10^{-2} M) bei 25 °C mit dem Gerät 716 DMS Titrino und Ag/Ag^+ -Elektroden (Metrohm) in Aceton durchgeführt; vgl. H. J. Buschmann, *Inorg. Chim. Acta* 1992, 195, 51–60; B. G. Cox, H. Schneider, *Coordination and Transport Properties of Macrocyclic Compounds in Solution*, Elsevier, Amsterdam, 1992, S. 44–47.

- [11] Hg^{II} wird in Form der unter den gewählten Bedingungen stabilen Spezies HgCl_2 extrahiert. Deshalb sind die Ergebnisse hier vom Zusatz an Pikrinsäure unabhängig.

- [12] Berechnungen mit der PM3-Methode (Programm MOPAC6.0, Liganden, Hg^{II}) und mit ZINDO/1 (Hyperchem 4.5, Ag¹); vgl. auch T. Krüger, K. Gloe, H. Stephan, B. Habermann, K. Hollmann, E. Weber, *J. Mol. Model.* **1996**, *2*, 386–389; T. Krüger, K. Gloe, B. Habermann, M. Mühlstädt, K. Hollmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 340–346. Berechnete und röntgenographisch bestimmte Struktur von **3** stimmen weitgehend überein.
- [13] Natriumpikrat-**3a**: 0.01 mmol **3a** und 0.11 mmol Natriumpikrat· H_2O 1 h in 1 mL $CHCl_3$ bei 25 °C röhren; abfiltrieren, 1 mL Toluol zugeben, nach 48 h Niederschlag abtrennen (49%). Schmp. 254–256 °C, C,H,N-Analyse ber. für $C_{31}H_{32}N_2O_1S_2Na$ ($M_r = 781.8$): C 47.62, H 4.13, N 12.54; gef. C 47.74, H 4.03, N 12.56. – Benzylammoniumperchlorat-**3b**: 0.02 mmol **3b** und 0.04 mmol Benzylammoniumperchlorat in 2 mL $CHCl_3$, nach 24 h Niederschlag abtrennen (32%). Schmp. 160 °C (Zers.), C,H,N-Analyse ber. für $C_{22}H_{36}ClN_2O_8S_3$ ($M_r = 630.2$): C 41.93, H 5.76, N 11.11; gef. C 41.71, H 5.69, N 11.26. – Ammoniumrhodanid-**3b**: 0.02 mmol **3b** und 0.04 mmol Ammoniumrhodanid 1 h in 2 mL $CHCl_3$ bei 25 °C röhren; abfiltrieren, mit 2 mL Toluol überschichten, nach 24 h Kristalle abtrennen (60%), Schmp. 160 °C (Zers.), C,H,N-Analyse ber. für $C_{16}H_{30}N_6O_4S_4$ ($M_r = 498.8$): C 38.53, H 6.07, N 16.84; gef. C 38.35, H 6.13, N 16.93.
- [14] M. T. Reetz, J. Huff, J. Rudolph, K. Töllner, A. Dege, R. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11588–11589.
- [15] Die Untersuchungen zum Transport von L-Phenylalanin wurden in einer Apparatur nach Izatt (J. D. Lamb, J. I. Christensen, S. R. Izatt, K. Bedke, M. S. Astin, R. M. Izatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3399–3403) durchgeführt; Ergebnisse (Angaben in $\mu\text{mol L}^{-1}\text{h}^{-1}$): **3a** 1210, **3b** 3007, **3c** 215, [18]Krone-6 3680 [14], Blindwert 2.9; die im Text angegebenen relativen Transportausbeuten T_R berücksichtigen den Transport in Abwesenheit des Liganden.

Synthese und Struktur neuartiger Mn^{III} - und Mn^V -Komplexe; eine milde Methode zur Bildung von $Mn \equiv N$ -Bindungen**

J. Du Bois, Craig S. Tomooka, Jason Hong,
Erick M. Carreira* und Michael W. Day

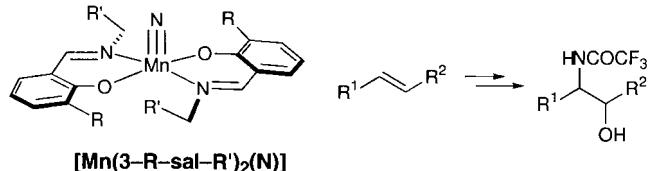
Die vielen bekannten Methoden zur Umsetzung von Alkenen zu Epoxiden und Diolen sind sehr wertvoll und werden in der Synthese häufig verwendet.^[1, 2] Dagegen sind weit weniger Methoden bekannt, nach denen Alkene zu Aziridinen und Aminen umgesetzt werden können, obwohl diese Verbindungen potentiell sehr nützlich sind.^[3, 4] Wir untersuchen momentan die Entwicklung von Nitridomangansystemen, die für einen Transfer von N-Atomen auf Alkene aktiviert werden könnten. Wir haben berichtet, daß Silylenolether mit [(salen) $Mn \equiv N$]-Komplexen (salen = *N,N'*-Bis(salicylidien)ethylendiamin-Dianion) und Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) zu *N*-Trifluoracetyl- α -amino ketonen aminiert werden können.^[5] Um den Anwendungsbe reich dieser Reagentien auszudehnen, strebten wir das Design und die Synthese von neuartigen Nitridomangankomplexen an. Hier berichten wir über die Herstellung und die röntgenkristal-

[*] Prof. Dr. E. M. Carreira, J. Du Bois, C. S. Tomooka, J. Hong
Arnold and Mabel Beckman Laboratory for Chemical Synthesis
California Institute of Technology
Pasadena, CA 91125 (USA)
Telefax: Int. + 818/564-9297
E-mail: carreira@cco.caltech.edu

Dr. M. W. Day
Beckman Institute, X-Ray Crystallography Laboratory
California Institute of Technology
Pasadena, CA 91125 (USA)

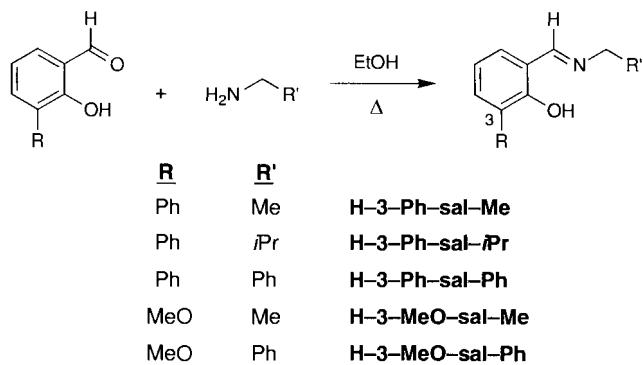
[**] J. D. B. dankt der National Science Foundation für ein Promotionsstipendium. J. H. der Firma Pfizer für ein Undergraduate-Summer-Stipendium. Diese Arbeit wurde von der David and Lucille Packard Foundation, den National Institutes of Health und der National Science Foundation sowie von den Firmen Merck, Pfizer und Upjohn gefördert.

lographische Charakterisierung von Mn^{III} - und Nitridomangan(v)-Komplexen, die Schiff-Basen als Liganden enthalten. Zur Herstellung der Mn^V -Nitride mit einer $Mn \equiv N$ -Bindung (Schema 1) mußte eine Vorschrift zur milden Oxidation entwickelt werden.^[6, 7] Weiterhin zeigen wir anhand der erfolgreichen Aminierung von Styrol, einem Substrat, das gegenüber bekannten $Mn \equiv N$ -Komplexen unreakтив ist,^[8] daß diese Nitride dazu verwendet werden können, eine CF_3CON -Einheit auf ein nicht-funktionalisiertes Olefin zu übertragen (Schema 1).



Schema 1. Schiff-Base-Nitridomangan(v)-Komplexe als Stickstofftransferreagenzien für die Aminohydroxylierung von Alkenen.

Über die Koordinationschemie von zwei- und dreiwertigem Mangan gibt es viele Publikationen.^[9] Mehrheitlich wurde berichtet, daß die Manganionen besonders mit einfachen zweizähnigen Liganden (z. B. Carboxylaten) zu mehrkernigen Komplexen reagieren.^[10, 11] Unser Interesse galt Mn^{III} -Komplexen mit zwei Schiff-Basen als Liganden als Vorstufen für die entsprechenden Mn^V -Nitride. Bis jetzt wurden substituierte Salicylaldehyden mit primären Aminen in 75–85% Ausbeute hergestellt (Schema 2).^[12] Mangan(II)-Addukte des Typs [$Mn(3-R-sal-R')_2(X)$] konnten unter unterschiedlichen Bedingungen mit



Schema 2. Synthese von H-3-R-sal-R'.

Mn^{II} - oder Mn^{III} -haltigen Ausgangsverbindungen erhalten werden. Im zuerst genannten Fall wurden die Reaktionen unter Luft durchgeführt, was zur schnellen Oxidation der zunächst gebildeten Mn^{II} -Spezies führte. Die Effizienz der Vorstufen [$Mn(acac)_2X$] (acac = Acetylacetonat; X = N_3^- , Br), [$Mn(acac)_3$], $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ und $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ für die Herstellung von [$Mn(3-R-sal-R')_2(X)$]-Komplexen wurde untersucht. In einem typischen Experiment lieferte die Umsetzung von zwei Äquivalenten einer Schiff-Base mit einem Äquivalent $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ einen [$Mn(3-R-sal-R')_2(OAc)$]-Komplex als dunkelgrünen Feststoff (Ausbeute 65–75%, [Gl.(a)]). Alternativ konnten die Acetylacetonatliganden von [$Mn(acac)_2(N_3^-)$] gegen zwei Äquivalente H-3-R-sal-R' unter Bildung der entsprechenden Azidspezies ausgetauscht werden [Gl. (a)].^[13]