

- [4] A. Calder, A. R. Forrester, J. W. Emsley, G. R. Luckhurst u. R. A. Storey, Mol. Phys. 18, 481 (1970); W. J. van den Hoek, B. A. C. Rousseeuw, J. Smidt, W. G. B. Hysmans u. W. J. Mijns, Chem. Phys. Lett. 13, 429 (1972).
 - [5] G. R. Luckhurst u. J. N. Ockwell, Tetrahedron Lett. 1968, 4123; A. Berndt, ibid. 1968, 5439.
 - [6] R. Biehl, K. P. Dinse, K. Möbius, M. Plato, H. Kurreck u. W. Mennenga, Tetrahedron 29, 363 (1973); P. Ashworth u. W. T. Dixon, J. C. S. Perkin II 1973, 1533.
 - [7] Statt des Oxalsäurediesters kann auch der Chlorkohlensäureester eingesetzt werden. Die Herstellung von (1b) aus dem Oxalat entspricht der vermuteten Bildung von Benzyl-Radikalen bei der elektrolytischen Reduktion von Oxalsäuredibenzylester: J. Voss, Tetrahedron 27, 3753 (1971).
 - [8] H. Paul u. H. Fischer, Helv. Chim. Acta 56, 1575 (1973).
 - [9] G. D. Mendenhall u. K. U. Ingold, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3422 (1973).
 - [10] A. Carrington u. I. C. P. Smith, Mol. Phys. 9, 137 (1965).

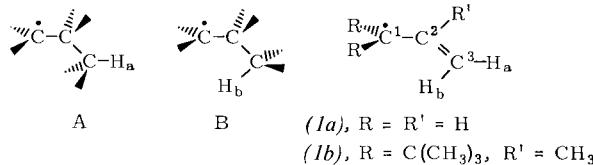
und $a^H = 0.96$ G (1H). Diese Kopplungskonstanten beweisen zusammen mit dem g-Faktor 2.0025 die Konstitution von (1b). Seine Stereochemie ergibt sich aus den ^{13}C -Kopplungskonstanten von 46 (1C), 18 (2C) und 12G (9C), die bei höherer Verstärkung des Spektrums bestimmt werden können. Da diese Konstanten sehr gut mit den entsprechenden Konstanten des um 90° verdrillten 1,1-Di-tert.-butyl-benzyl-Radikals^[9] übereinstimmen, muß auch (1b) um 90° oder nahezu 90° verdrillt sein. In dieser Konformation haben die sperrigen tert.-Butylgruppen den maximalen Abstand von der Methylgruppe an C².

Homohyperkonjugation in einem um 90° verdrillten Allyl-Radikal^[1]

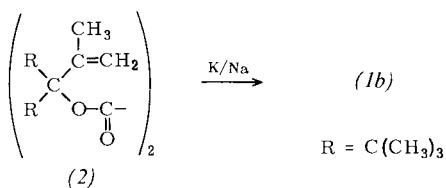
Von Henning Regenstein und Armin Berndt^[*]

Prototypen der an vielen Radikalen starrer Bicyclen experimentell nachgewiesenen π - σ -Delokalisierung *Homohyperkonjugation*^[3, 4] sind die Konformationen A und B des n-Propyl-Radikals, für die quantenmechanische Näherungsrechnungen nach verschiedenen Verfahren vorliegen^[5 – 7].

Die für diese π - σ -Wechselwirkung erforderliche „W“- bzw. „anti-W“-förmige Anordnung von π - und σ -Orbitalen tritt auch in stark verdrillten π -Radikalen auf^[2]. Prototyp solcher Systeme ist das um 90° verdrillierte Allyl-Radikal (*1a*), das mit H_a und H_b beide relevanten Protonen von A und B in ähnlicher geometrischer Anordnung enthält.



Als erstes stabiles Allyl-Radikal ohne π - π -Delokalisierung haben wir das 1,1-Di-tert.-butyl-2-methyl-allyl-Radikal (*1b*) bei der Umsetzung des Oxalsäurediesters (*2*) mit Kalium-Natrium-Legierung in Benzol erhalten^[8]. (*2*) entsteht durch Reaktion von Di-tert.-butylketon mit 2-Lithium-2-methylpropen und anschließende Umsetzung mit Oxalylchlorid [*(2)*: Fp = 115°C; NMR (in CCl₄, δ gegen TMS): Singulette bei 1.26 (18 H), 1.92 (3 H), 4.84 (1 H) und 5.30 ppm (1 H)].



Das ESR-Spektrum (Abb. 1) des bei Raumtemperatur einiger Tage beständigen Radikals (*1b*) lässt sich simulieren mit $a^H = 0.45$ (18H, 2t-Bu), $a^H = 0.71$ (3H, CH₃), $a^H = 3.40$ (1H)

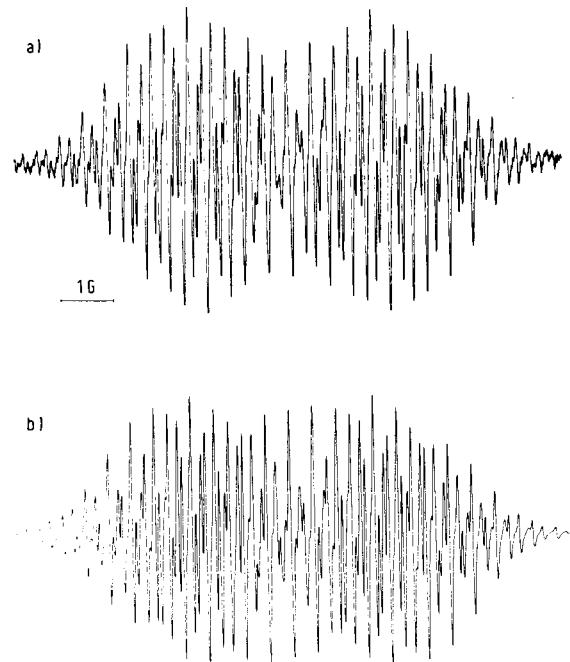


Abb. 1. a) ESR-Spektrum des 1,1-Di-tert.-butyl-2-methyl-allyl-Radikals (*1b*) in Benzol bei 25°C; b) Computer-Simulation mit den im Text aufgeführten Kopplungskonstanten. Linienbreite 0,04 G

Wegen der Orthogonalität der p-Orbitale an C¹ und C² muß die π -Spindichte an C³ praktisch Null sein. Für H_a und H_b sind daher über Spinpolarisation Kopplungskonstanten nahe 0.0 G zu erwarten. Die mit 0.96 und 3.40 G erheblich größeren experimentellen Werte müssen also auf einem anderen Mechanismus beruhen. Dafür spricht vor allem das ungewöhnlich große Verhältnis von 3.5 für die Kopplungskonstanten von zwei Protonen, die an das gleiche π -Zentrum C³ gebunden sind. Gewöhnlich findet man für die Kopplungskonstanten solcher Protonen ein Verhältnis ≈ 1 (Allyl-Radikal: 14.8/13.9^[10], Radikal-Anion von Butadien: 7.6/7.6^[11]).

Die Deutung der ungewöhnlich großen Kopplungskonstante 3.40 G setzt eine experimentell eindeutige Zuordnung zu H_a oder H_b voraus, mit der wir zur Zeit befaßt sind. Da die für $\pi\text{-}\sigma$ -Wechselwirkungen wesentliche geometrische Lage der σ -Bindung $\text{C}^3\text{-H}_b$ relativ zum p-Orbital des ungepaarten Elektrons praktisch identisch ist mit derjenigen der $\text{C}-\text{H}_{ortho}$ - σ -Bindungen des um 90° verdrillten Benzyl-Radikals^[9], sollte der Anteil durch $\pi\text{-}\sigma$ -Delokalisierung für H_b und H_{ortho} vergleichbar groß sein. Da $a_{ortho}^{II} 0.91$ oder 0.82 G beträgt^[9], ordnen wir H_b vorläufig $a^H = 0.96\text{ G}$ zu. Die ungewöhnlich große Kopplungskonstante $a^H = 3.40\text{ G}$ läßt sich so zwangsläufig durch Homohyperkonjugation in verdrillten π -Radikalen^[21] erklären. Diese Deutung wird gestützt durch quantenmechanische Näherungsrechnungen für die mit (1) vergleichbaren Konformationen A und B des n-Propyl-Radi-

[*] Prof. Dr. A. Berndt und Dipl.-Chem. H. Regenstein
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

kals, die für H_b 1.0^[5], 2.0^[6] oder 0.2G^[7] und für H_a 3.0^[5], 3.24^[6] oder 4.37G^[7] ergeben.

Eingegangen am 29. Oktober 1973 [Z 970 b]

[1] Homohyperkonjugation in verdrillten π -Radikalen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie von der Deutschen Shell AG und den Chemischen Werken Hüls unterstützt. – 1. Mitteilung: [2].

[2] A. Berndt, Tetrahedron Lett. 1969, 5251.

[3] G. A. Russell, G. W. Holland u. K. Y. Chang, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6629 (1967); G. A. Russell in E. T. Kaiser u. L. Kevan: Radical Ions. Wiley-Interscience, New York 1968, S. 138–147.

[4] H. Lemaire, A. Rassat u. P. Rey, Chem. Phys. Lett. 2, 573 (1968).

[5] G. R. Underwood u. R. S. Givens, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3713 (1968).

[6] G. R. Underwood, V. L. Vogel u. J. Iorio, Mol. Phys. 25, 1093 (1973).

[7] Y. Ellinger, A. Rassat, R. Subra u. G. Berthier, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2373 (1973).

[8] Die Herstellung von (1b) entspricht der des 1,1-Di-tert.-butyl-benzyl-Radikals [9].

[9] K. Schreiner u. A. Berndt, Angew. Chem. 86, 131 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 2 (1974).

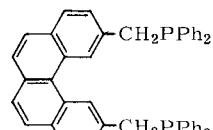
[10] R. W. Fessenden u. R. H. Schuler, J. Chem. Phys. 39, 2147 (1963).

[11] D. H. Levy u. R. J. Myers, J. Chem. Phys. 41, 1062 (1964); 44, 4177 (1966).

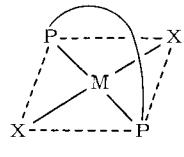
Quadratisch-planare Übergangsmetall-Komplexe mit einem zweizähnigen Liganden in trans-Positionen^{***}

Von N. J. DeStefano, D. K. Johnson und L. M. Venanzi^[*]
Obwohl quadratisch-planare Komplexe mit zweizähnigen Liganden in großer Zahl bekannt sind^[1], erscheint bisher für den Fall, daß ein solcher organischer Ligand trans-Positionen einnimmt, als einziges Beispiel $[\text{NiBr}_2\{\text{(C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\}]^{[2]}$ gesichert.

Für das nun von uns dargestellte^[3] 2,11-Bis(diphenylphosphinomethyl)benzo[c]phenanthren (1) lassen Molekülmodelle erwarten, daß diese Verbindung als zweizähniger Ligand die



(1)



(2)

(2) = $\text{trans-}[\text{MX}_2(1)]$: M = Ni; X = Cl, Br, J, NCS
M = Pd; X = Cl, Br, J
M = Pt; X = Cl, J

[*] Prof. Dr. L. M. Venanzi^[**], Dr. N. J. DeStefano und D. K. Johnson
Department of Chemistry
University of Delaware, Newark, Del. 19711 (USA)

[**] Neue Adresse: Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
CH-8006 Zürich, Universitätstraße 6 (Schweiz)

[***] Vorgetragen am 163. ACS National Meeting, Boston, Mass., 10.–14. April 1972. Wir danken der National Science Foundation für Unterstützung, der Matthey-Bishop, Inc., für die Spende von Pt-Salzen, Frau Dr. R. M. Lane für Vorarbeiten sowie Herrn Dr. P. S. Pregosin für Hilfe bei den NMR-Messungen.

Bildung quadratisch-planarer Übergangsmetall-Komplexe begünstigen sollte, in denen die beiden Phosphoratome *trans*-Koordinationsstellen besetzen.

Tatsächlich ergibt die Umsetzung geeigneter Substrate wie NiX_2 , $[\text{PdX}_2(\text{PhCN})_2]$, $\text{Na}_2[\text{MX}_4]$ etc. mit (1) Komplexe des Typs (2), nämlich $\text{trans-}[\text{MX}_2(1)]$.

Die Zusammensetzung der neuen Verbindungen (2) wird durch das Ergebnis der Elementaranalyse bestätigt. Alle Komplexe erweisen sich als monomer und zeigen in Dichlormethan-Lösung keine Leitfähigkeit. Die *trans*-Konfiguration der Phosphoratome in der Koordinationsebene geht aus den NMR-Spektren hervor:

1. Im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von $[\text{PtCl}_2(1)]$ beträgt ${}^1\text{J}_{195\text{Pt}-31\text{P}} = 2579$ Hz (zum Vergleich: 3731 bzw. 2584 Hz für *cis*- bzw. *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Ph})_2]$)^[4] in Übereinstimmung mit früher publizierten Daten für Komplexe dieses Typs^[5].
2. In den ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren aller bisher untersuchten Komplexe (2) erscheinen die Methylen-Protonen als 1:2:1-Triplett, was als charakteristisch^[5] für die *trans*-Konfiguration^[6] gilt.

Während jedoch die Komplexe $[\text{NiX}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Ph})_2]$, X = Br oder J, als Gemische quadratisch-planarer und tetraedrischer Spezies vorliegen^[7] und $[\text{NiX}_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)]$, X = Br oder J, tetraedrische Struktur zukommt^[8], ist der Befund, daß (1) nur quadratisch-planare Nickel(II)-Komplexe bildet, als Beweis unserer eingangs erwähnten, aus Modellstudien abgeleiteten Hypothese über die Fähigkeiten dieses Liganden anzusehen.

Erwähnenswert ist auch, daß (1) – im Gegensatz zum Liganden $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$, der sich mit Kobalt(II)-halogeniden glatt zu tetraedrischen Komplexen vom Typ $[\text{CoX}_2\text{L}]$ umsetzt^[2] – offenbar mit Kobalt(II)-Salzen nicht zu reagieren vermag. Dies überrascht nicht, da Molekülmodelle zeigen, daß in tetraedrischen Komplexen sich die terminalen Benzolringe des Liganden (1) beträchtlich überlappen würden. Allerdings reagiert (1) mit Substraten, die Co^I, Rh^I, Ir^I oder Ag^I enthalten, zu Produkten, deren Charakterisierung noch weiterer Untersuchung bedarf.

Eingegangen am 10. Oktober 1973 [Z 953]

[1] Komplexe mit zweizähnigen Phosphanen: W. Levason u. C. A. McAuliffe, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 14, 173 (1972).

[2] K. Issleib u. G. Hohlfeld, Z. Anorg. Allg. Chem. 312, 170 (1961).

[3] N. J. DeStefano, D. K. Johnson, R. M. Lane u. L. M. Venanzi, noch unveröffentlicht; R. M. Lane, Dissertation, State University of New York at Albany 1971.

[4] N. J. DeStefano, D. K. Johnson, P. S. Pregosin u. L. M. Venanzi, noch unveröffentlicht.

[5] J. F. Nixon u. A. Pidcock, Annu. Rev. NMR Spectrosc. 2, 345 (1969).

[6] Dieses Kriterium wurde kritisiert mit der Begründung, daß bei einigen *cis*-Komplexen ${}^3\text{J}_{\text{P-P}}$ genügend groß ist, um Triplets hervorzurufen [J. G. Verkade, Coord. Chem. Rev. 9, 1 (1972) und zit. Lit.]. Da jedoch die Methylen-Protonen bei den quadratisch-planaren Komplexen $\text{trans-}[\text{MX}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Ph})_2]$ Tripletts erzeugen, bei den *cis*-Isomeren hingegen die erwarteten Dubletts, erscheint die hier erörterte Zuordnung korrekt.

[7] M. C. Browning, J. R. Mellor, D. J. Morgan, S. A. J. Pratt, L. E. Sutton u. L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. 1962, 693; B. T. Kilbourn, H. M. Powell u. J. A. C. Darbyshire, Proc. Chem. Soc. London 1963, 207; B. T. Kilbourn u. H. M. Powell, J. Chem. Soc. A 1970, 1688.

[8] L. Sacconi u. J. Gelsomini, Inorg. Chem. 7, 291 (1968).