

- Angew. Chem.* / 86. Jahrg. 1974 / Nr. 3

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

Eingegangen am 29. Oktober 1973 [Z 970 b]

[1] Homohyperkonjugation in verdillten 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).

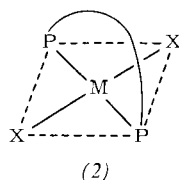
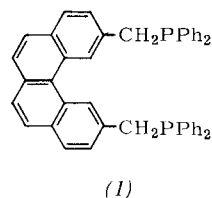
[11] D. H. Levy u. R. J. Myers, J. Chem. Phys. 41, 1062 (1964); 44, 4177 (1966).

Quadratisch-planare Übergangsmetall-Komplexe mit einem zweizähligen Liganden in trans-Positionen^[***]

Von N. J. DeStefano, D. K. Johnson und L. M. Venanzi^[*]

Obwohl quadratisch-planare Komplexe mit zweizähligen 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 zweizähliger Ligand die



(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, Universitätsstraße 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}P -NMR-Spektrum von $[\text{PtCl}_2(1)]$ beträgt $^1J_{195\text{Pt}-31\text{P}} = 2579 \text{ Hz}$ (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 ^1H -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 $[\text{NiX}_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_2)]$, 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 zweizähligen 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 $^2J_{\text{P-P}}$ 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 $\text{trans-}[\text{MX}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Ph})_2]$ Triplett-Muster 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).