

Feld und der Brückenprotonen bei hohem Feld (Tabelle 1) mit der Existenz eines Ringstroms zu vereinbaren ist. Auch das protonenentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 1) ist mit dieser Vorstellung in Einklang.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (5)–(9).

(5), $\text{Fp} = 126\text{--}128^\circ\text{C}$; IR (KBr): 3190, 1670 cm^{-1} ; ^1H -NMR [a]: -0.12 [b], 1.73 (q, $J = 4$, 11- CH_2), 2.73 (q, $J = 17$, 5- CH_2), 3.59 (q, $J = 14$, 2- CH_2), 5.84 (s, 7-H bis 10-H), 7.20 (br., NH)
(6), $\text{Kp} = 80\text{--}85^\circ\text{C}/0.2$ Torr; IR (CHCl_3): 3600, 3420, 2250 cm^{-1} ; ^1H -NMR [a]: 2.40 (s, 7- CH_2), 2.96 (s, OH), 3.30 (s, CH_2CN), 4.14 (s, CH_2O), 6.10 (m, 2H), 6.44 (m, 2H)
(7), $\text{Kp} = 70\text{--}75^\circ\text{C}/0.1$ Torr; ^1H -NMR [a]: -0.17 [b], 1.50 (q, $J = 4$, 11- CH_2), 1.20 (t, $J = 6$, CH_3), 2.50 (q, $J = 16$, 5- CH_2), 3.80 (q, $J = 16$, 2- CH_2), 3.97 (q, $J = 6$, OCH_2), 5.83 (m, 7-H bis 10-H)
(8), $\text{Kp} = 70^\circ\text{C}/0.1$ Torr; UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 258$ nm ($\epsilon = 20400$), 315 (3650); ^1H -NMR [a]: 0.00, 0.54 [b] (q, $J = 10$, 11- CH_2), 1.40 (t, $J = 7$, CH_3), 4.37 (q, $J = 7$, OCH_2), 5.94 (s, $W_H = 5$, 9-H), 6.55, 7.20 (m, 4-H bis 7-H), 7.44 (s, $W_H = 5$, 2-H); ^{13}C -NMR [a]: 14.79 (CH_3), 33.84 (C-11), 61.35 (OCH_2), 100.62 (C-9), 123.96 (C-5), 124.84 (C-3), 125.29 (C-8), 127.99 (C-6), 130.33 (C-7), 131.27 (C-2), 157.02 (C-10) [c]
(9), $\text{Kp} = 110^\circ\text{C}/0.05$ Torr; UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 224$ nm ($\epsilon = 6300$), 293 (2950); ^1H -NMR [a]: 1.33 (t, $J = 7$, CH_3), 3.02 (d, $J_{5,6} = 6.3$, 5- CH_2), 5.75–6.13 [d] (9 Linien, $J_{5,6} = 6.3$, $J_{6,7} = 10.0$, $J_{7,8} = 5.9$, 6-H, 7-H), 6.51 (q, $J_{7,8} = 5.9$, $J_{8,9} = 11.5$, 8-H), 6.87 (d, $J_{8,9} = 11.8$, 9-H); ^{13}C -NMR [a]: 14.79 (CH_3), 30.40 (C-5), 61.74 (OCH_2), 107.90 (C-4), 126.30, 129.84, 131.50, 132.41 (C-6 bis C-9), 144.89 (C-1, C-9a), 145.90 (C-4a), 162.64 (C-3)

[a] NMR-Spektren (CDCl_3), δ -Werte, TMS intern. ^1H -NMR-Spektren: Varian-T-60- und -HA-100-Spektrometer, J in [Hz]; ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker-WH-90-Puls-Fourier-Transform-Spektrometer.

[b] Durch Fernkopplung bewirkte enge Multipletts.

[c] Unsichere Zuordnung wegen geringer Intensität; zusätzliches schwaches Signal bei $\delta = 164.86$. Für C-2 in 2-Methoxy-pyridin wird $\delta = 163.1$ gefunden.

[d] Messung bei 100 MHz, vollständige Analyse der Cycloheptatrien-Protonen mit einem modifizierten LACON-3-Computerprogramm [9] unter Verwendung eines Nicolet-BNC-12-Gerätes (Nicolet Instruments Corp., Madison, Wisconsin, 1973).

Bei 22-statt 2stündiger Dehydrierung von (7) ist das Azaanulen (8) (6–7%) von wechselnden Mengen (11–16%) 3-Ethoxy-5H-cyclohepta[c]pyridin (9)^[7] begleitet, das dünn-schichtchromatographisch (Hexan/Ethylacetat 10:1) abgetrennt wurde (Tabelle 1). Die Isomerisierung (8) \rightarrow (9) könnte wie die Umlagerung von 1,6-Epoxy-cyclodecapentaen in 1-Benzoxepin^[8] verlaufen. (8) und (9) geben gleiche Massenspektren [$m/e = 187$ (M^+ , 66%)], was die elektronenstoßinduzierte Umwandlung von (8) in (9) nahelegt.

Eingegangen am 3. August 1978 [Z 68 b]

CAS-Registry-Nummern:

(4): 68050-90-8 / (5): 67338-10-7 / (6): 68050-91-9 / (7): 68050-92-0 / (8): 68050-93-1 / (9): 68050-94-2.

- [1] E. Vogel, H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 228 (1964).
- [2] a) E. Vogel, Vortrag auf dem 3rd International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA 3), San Francisco, August 1977; b) M. Schäfer-Ridder, A. Wagner, M. Schwaborn, H. Schreiner, E. Devrout, E. Vogel, Angew. Chem. 90, 894 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 11 (1978).
- [3] a) S. Korte, Dissertation, Universität Köln 1968; b) J. W. Ashmore, P. C. Radlick, G. K. Helmkamp, Synth. Commun. 6, 399 (1976). – (3) kann auch als 14π -System angesehen werden.
- [4] Die (8) entsprechende Methoxyverbindung wurde unabhängig von E. Vogel et al. synthetisiert; vgl. [2b]. Wir danken Professor Vogel für diese Information.
- [5] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert.
- [6] W. Grimme, M. Kaufhold, V. Dettmeier, E. Vogel, Angew. Chem. 78, 643 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 604 (1966).
- [7] Die spektralen Daten sind auch mit dem 9H-Isomer vereinbar.
- [8] E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer, W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 785 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 642 (1964).
- [9] D. F. DeTar: Computer Programs for Chemistry, Benjamin, New York 1968.

PdTeI und Pd_2SeI_3 – die ersten Chalkogenidhalogenide eines Platinmetalles^[**]

Von Gerhard Thiele, Maria Köhler-Degner, Kurt Wittmann und Gerd Zoubek^[*]

Aufgrund ihrer interessanten physikalischen Eigenschaften sind die Chalkogenidhalogenide der Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold in letzter Zeit intensiv untersucht worden^[1]. Es lag nahe, die Untersuchungen auf entsprechende Verbindungen der Platinmetalle auszudehnen, doch wurden bisher bei allen Versuchen zu ihrer Darstellung nur polykristalline Präparate erhalten, die mit wechselnden Anteilen der binären Halogenide und Chalkogenide verunreinigt waren; die Strukturen und auch die genaue Zusammensetzung der neuen Verbindungen blieben deshalb unbekannt. Wir berichten nun über die Synthese und Strukturanalyse der Palladiumverbindungen PdTeI und Pd_2SeI_3 .

Zur Darstellung der ternären Verbindungen können die Elemente direkt nach dem Verfahren der Niederdruck-Hydrothermalsynthese^[2] in HI-Lösung umgesetzt werden. Einkristalle von Pd_2SeI_3 erhielten wir allerdings nur bei der Reaktion von PdI_2 mit Se in flüssigem Iod.

In den messinggelben Kristallen von PdTeI bilden die Te- und I-Atome gemeinsam eine kubisch-dichteste Packung, worin die Pd-Atome die Hälfte der Oktaederlücken besetzen. Es besteht eine enge, auch gruppentheoretisch nachvollziehbare Verwandtschaft zum NaCl-Typ. Die $\text{PdTe}_{2/2}\text{I}_{4/4}$ -Oktaeder sind längs der c-Achse gestreckt (Pd—I 260 und 284, Pd—Te 284 pm; jeweils $2 \times$). Sie sind alternierend über Kanten aus zwei I- bzw. zwei Te-Atomen zu Ketten verknüpft. Da jedes I-Atom zusätzlich die Spitze von zwei Oktaedern aus benachbarten Schichten bildet, entsteht ein lockeres Raumnetz (vgl. Abb. 1). Zwischen den Te- und I-Atomen gibt es keine kovalenten Bindungen (kürzeste Abstände: I—I 339, Te—Te 380, Te—I 391 pm), daher ist die Verbindung als Palladium(III)-telluridiodid $\text{Pd}^{3+}\text{Te}^{2-}\text{I}^-$ zu formulieren. Die Streckung der

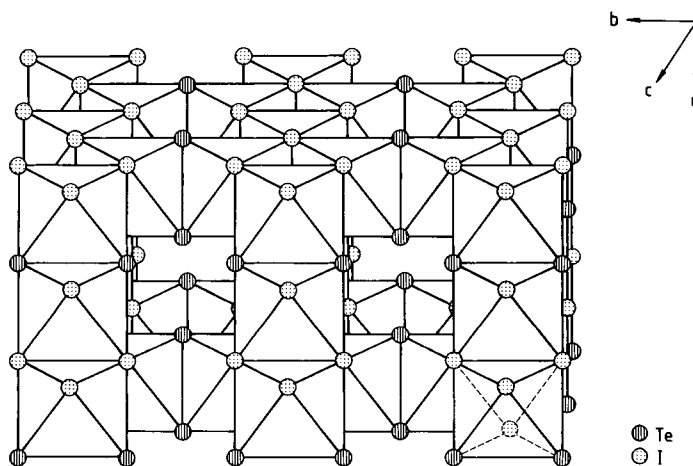


Abb. 1. Verknüpfung der $\text{PdTe}_{2/2}\text{I}_{4/4}$ -Oktaeder in der tetragonalen Elementarzelle von PdTeI [$a = 780.8(2)$, $c = 566.0(1)$ pm; Raumgruppe $\text{P4}_2/\text{mmc}$; $Z = 4$].

Koordinationsoktaeder um Pd^{3+} läßt sich als Jahn-Teller-Verzerrung eines d^7 -„low spin“-Systems erklären. Der Diamagnetismus, die gute Elektronenleitfähigkeit (spezifischer Wider-

[*] Prof. Dr. G. Thiele, Dr. M. Köhler-Degner, Dipl.-Chem. K. Wittmann, Dipl.-Chem. G. Zoubek
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

stand bei 25°C: $\rho = 4 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) und die auffällige Farbe der Verbindung deuten jedoch darauf hin, daß die Bindungsverhältnisse nur durch das Bändermodell zu erfassen sind.

In den schwarzen, metallisch glänzenden Kristallrauten von Pd_2SeI_3 besitzt Pd dagegen die formale Oxidationsstufe +2, denn in der rhombischen Elementarzelle sind die Pd-Atome quadratisch-planar von drei I- und dem Se-Atom einer Se_2 -Gruppe umgeben. Die Se_2^{2-} -Gruppierung verbindet vier dieser Quadrate zu $\text{Pd}_4\text{Se}_2\text{I}_4\text{I}_{4/2}$ -Baueinheiten (vgl. Abb. 2), die wiederum über die vier Ecken zu stark gewellten Schichten verknüpft sind.

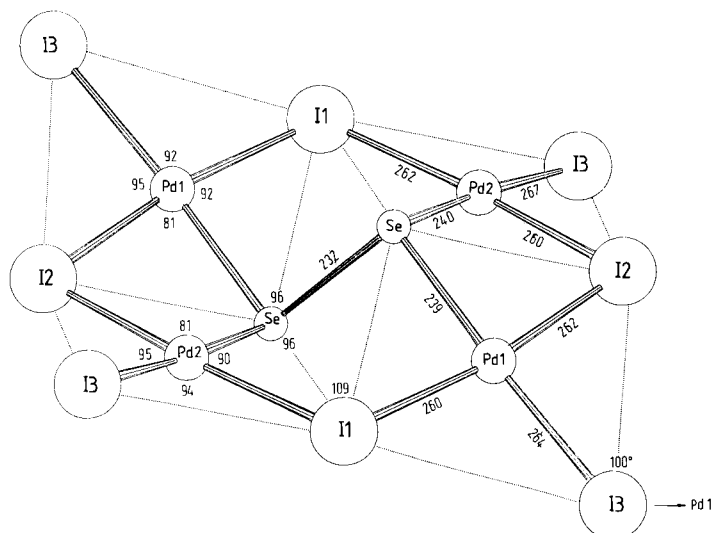


Abb. 2. $\text{Pd}_4\text{Se}_2\text{I}_4\text{I}_{4/2}$ -Bauelement in der Struktur von Pd_2SeI_3 mit wichtigen Abständen und Winkeln. Die rhombische Elementarzelle [$a = 791.1(1)$, $b = 1288.5(3)$, $c = 1432.1(3)$ pm; Raumgruppe Pbca] enthält 8 Formeleinheiten.

Arbeitsvorschrift

PdTeI -Einkristalle: 50 mg Pd-Schwamm, 60 mg Te-Pulver 120 mg I_2 und 30 mg KI werden zusammen mit 1 ml 55proz. HI-Lösung sechs Tage in einer Glasampulle von ca. 4 ml Inhalt auf 300°C erhitzt. Die entstandenen messinggelben Kristallnadeln werden abgetrennt und mehrfach mit heißem Wasser gewaschen (Ausbeute ca. 120 mg).

Pd_2SeI_3 -Einkristalle: 30 mg PdI_2 , 120 mg Se und 7.5 g I_2 werden in einer Glasampulle zwei Tage auf 250°C erhitzt, dann wird die Schmelze langsam (0.5°C/h) bis knapp oberhalb des Schmelzpunktes von Iod abgekühlt. Das flüssige Iod wird innerhalb der Ampulle vom Bodenkörper abdekantiert und dieser nach dem Öffnen durch mehrfaches Waschen mit Aceton von I_2 -Resten befreit. Überschüssiges Se läßt sich durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 entfernen. – Pulverförmige Proben können einfacher durch Umsetzung von 70 mg Pd, 52 mg Se und 84 mg I_2 in 1 ml 55proz. HI-Lösung bei 250°C erhalten werden.

Zur Röntgen-Strukturanalyse wurden die Kristalle am Einkristalldiffraktometer im Bereich 3° bis 25° mit MoK_α -Strahlung vermessen. Für die Strukturbestimmungen (Programmsystem SHELX^[3]) wurden 229 (PdTeI) bzw. 324 (Pd_2SeI_3) unabhängigen Daten verwendet, die Verfeinerung führte zu $R = 5.42$ bzw. 8.33 %.

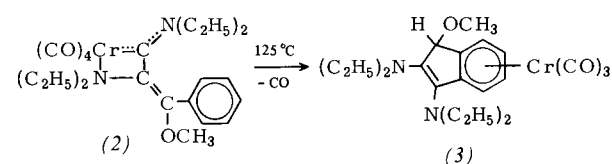
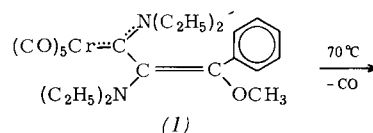
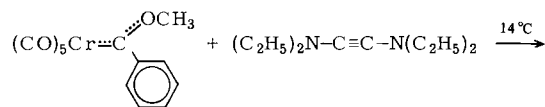
Eingegangen am 31. Juli 1978 [Z 69]

Template-Reaktionen an Chrom(0): Synthese eines funktionalisierten Indens aus Pentacarbonyl[*methoxy(phenyl)carben*]chrom und Bis(diethylamino)acetylen^[1]

Von Karl Heinz Dötz und Dietmar Neugebauer^[*]

Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Carben-Komplexe des Typs $(\text{CO})_5\text{MCR}^1\text{R}^2$ reagieren mit nucleophilen Alkinen wie Inaminen und Indiaminen bei Raumtemperatur unter Einschlebung des Alkins in die Metall-Carben-Bindung zu Alkenyl(amino)carben-Komplexen^[2]. Beim Erwärmen der Lösung eines typischen Beispiels für diese Verbindungen, des Pentacarbonyl[diethylamino(α -diethylamino- β -methoxystyryl)carben]chroms (1), in Decan wird ein zum Carbenliganden *cis*-ständiger CO-Ligand durch die Aminofunktion des Styrylsubstituenten intramolekular substituiert, und es entsteht der Tetracarbonyl-Komplex (2). Stärkeres Erwärmen der Lösung bewirkt neben einer weiteren CO-Abspaltung einen Angriff des Carbenkohlenstoffs an der *ortho*-Position des Phenylrings und damit eine Cyclisierung zum 2,3-Bis(diethylamino)-1-methoxyinden, das im Tricarbonyl-Komplex (3) [¹H-NMR ($[\text{D}_6]$ -Aceton): $\delta = 5.53$ (m, 4H, H-4,5,6,7), 5.05 (s, 1H, H-1), 3.64 (s, 3H, OCH_3), 4.07 und 3.09 (jeweils m, 4H, NCH_2), 1.14 und 1.09 (jeweils t, 6H, NCH_2CH_3); MS: M^+ bei $m/e = 424$] koordiniert bleibt.



Das $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektrum (Hexan: 1966, 1963; 1903, 1893, 1888 cm^{-1}) zeigt den doppelten Satz der zu erwartenden Absorptionsbanden, was darauf hinweist, daß der Inden-Komplex in Lösung bevorzugt in Form zweier Rotamere (bezüglich der Aromat-Metall-Achse) vorliegt.

Die Röntgen-Strukturanalyse^[3] an (3) bestätigt den Einbau des Indamins in die Positionen 2 und 3 des Indenrings (Abb. 1). Die Bindungslängen im Fünfring betragen für C1—C2 152(2) und für C2—C3 137(2) pm. Das Sauerstoffatom O4 weicht mit 110 pm, das Wasserstoffatom H1 (aus einer Differenz-Fourier-Berechnung) mit 88 pm signifikant von der C2,C3,N1,N2-Ebene ab, die mit dem an das Metall gebundenen Sechsring einen Winkel von 9° bildet. Das Kohlenstoffatom C1 liegt jeweils 5 pm über diesen beiden Ebenen. Die Carbonylgruppen sind bezüglich der an das Metall koordinierten, alle in einer Ebene befindlichen, Kohlenstoffatome auf Lücke angeordnet.

Der entsprechende Methoxy(phenyl)carben-Komplex des höheren Homologen Wolfram reagiert mit dem Indiamin unter gleichen Bedingungen nur bis zur Tetracarbonyl-Stufe. Die

[1] Vgl. J. Fenner, D. Mootz, J. Solid State Chem. 24, 367 (1978); U. v. Alpen, J. Fenner, B. Predel, A. Rabenau, G. Schluckebier, Z. Anorg. Allg. Chem. 438, 5 (1978); P. M. Carkner, H. M. Haendler, J. Solid State Chem. 18, 183 (1976); zit. Lit.

[2] A. Rabenau, H. Rau, Inorg. Synth. 14, 160 (1973).

[3] G. Sheldrick, University Chemical Laboratory, Cambridge UK 1976, Version Cyber 172 von G. Zoubek, Erlangen.

[*] Dr. K. H. Dötz, D. Neugebauer
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching