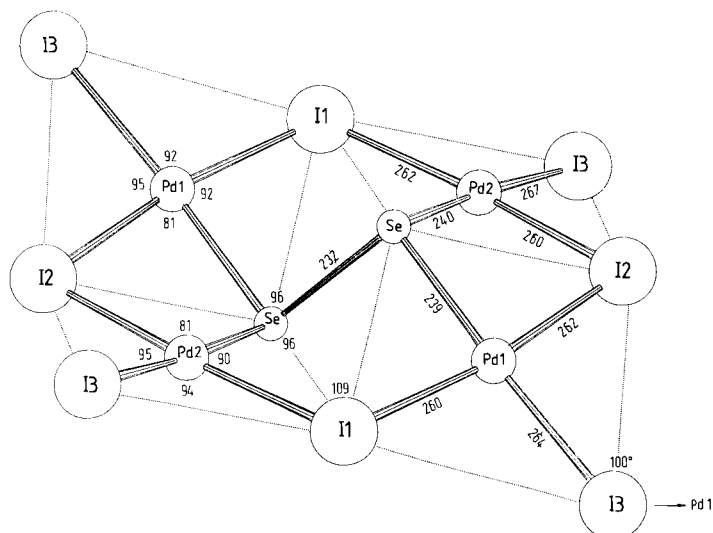


In den schwarzen, metallisch glänzenden Kristallrauten von  $\text{Pd}_2\text{SeI}_3$  besitzt Pd dagegen die formale Oxidationsstufe +2, denn in der rhombischen Elementarzelle sind die Pd-Atome quadratisch-planar von drei I- und dem Se-Atom einer  $\text{Se}_2$ -Gruppe umgeben. Die  $\text{Se}_2^{2-}$ -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.



### Arbeitsvorschrift

**Pd<sub>2</sub>SeI<sub>3</sub>-Einkristalle:** 30 mg PdI<sub>2</sub>, 120 mg Se und 7.5 g I<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>-Resten befreit. Überschüssiges Se läßt sich durch Erhitzen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entfernen. – Pulverförmige Proben können einfacher durch Umsetzung von 70 mg Pd, 52 mg Se und 84 mg I<sub>2</sub> in 1 ml 55proz. HI-Lösung bei 250°C erhalten werden.

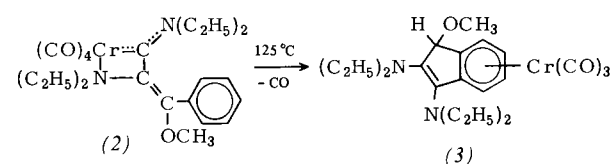
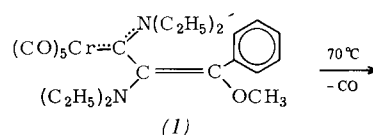
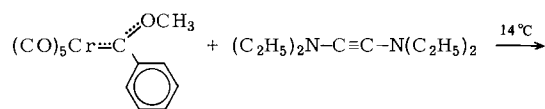
Zur Röntgen-Strukturanalyse wurden die Kristalle am Einkristalldiffraktometer im Bereich 3° bis 25° mit MoK $\alpha$ -Strahlung vermessen. Für die Strukturbestimmungen (Programmsystem SHELX<sup>(3)</sup>) wurden 229 (PdTeI) bzw. 324 (Pd<sub>2</sub>SeI<sub>3</sub>) unabhängigen Daten verwendet, die Verfeinerung führte zu R = 5.42 bzw. 8.33 %.

Eingegangen am 31. Juli 1978 [Z 69]

Von *Karl Heinz Dötz* und *Dietmar Neugebauer*<sup>[\*]</sup>

*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 Einschiebung des Alkins in die Metall-Carben-Bindung zu Alkenyl(amino)carben-Komplexen<sup>[2]</sup>. Beim Erwärmen der Lösung eines typischen Beispiels für diese Verbindungen, des Pentacarbonyl[diethylamino( $\alpha$ -diethylamino- $\beta$ -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-methoxyindin, das im Tricarbonyl-Komplex (3) [<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]-Aceton):  $\delta$  = 5.53 (m, 4H, H-4,5,6,7), 5.05 (s, 1H, H-1), 3.64 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.07 und 3.09 (jeweils m, 4H, NCH<sub>2</sub>), 1.14 und 1.09 (jeweils t, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); MS:  $M^+$  bei  $m/e$  = 424] koordiniert bleibt.



Das v(CO)-IR-Spektrum (Hexan: 1966, 1963; 1903, 1893, 1888  $\text{cm}^{-1}$ ) 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<sup>[3]</sup> an (3) bestätigt den Einbau des Indiamins 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

Cyclisierung zum Indengerüst und die damit verbundene 1,3-Wasserstoffverschiebung von der *ortho*-Position des Phenylrings zum ursprünglichen Carbenkohlenstoff müssen daher ausschließlich dem Einfluß des Chroms zugeschrieben werden, dessen Rolle als aktives Zentrum im Sinne einer Template-Reaktion anzusehen ist.

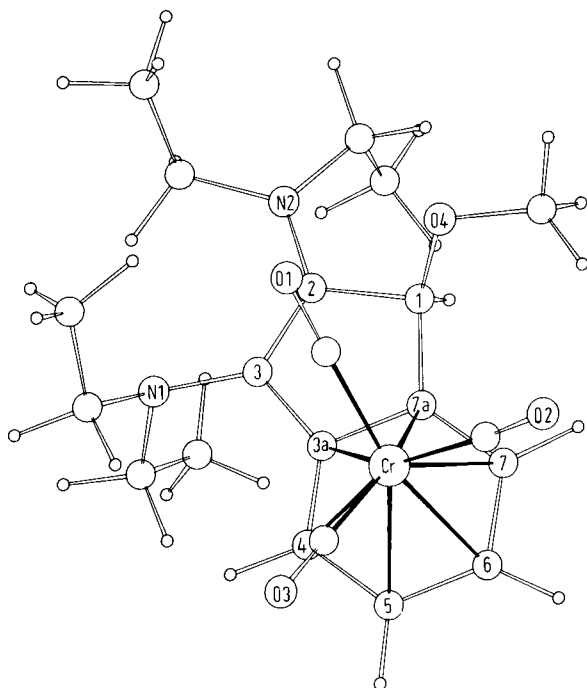


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (3) im Kristall.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter  $N_2$ -Schutz mit getrockneten (Na),  $N_2$ -gesättigten Lösungsmitteln auszuführen. – 0,40 g (0,885 mmol) (2)<sup>[2a]</sup> werden in 10 ml Decan 2 h auf 125°C erwärmt, wobei eine Farbaufhellung nach gelb eintritt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel (Merck, Akt. 2–3) mit Benzol/Pentan (2:1) chromatographiert. Die Hauptzone liefert gelbe Kristalle; Ausbeute: 0,28 g (75 %) (3), Fp=64°C.

Eingegangen am 1. August 1978 [Z 73]

[1] Reaktionen von Komplexliganden, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 13. Mitteilung: K. H. Dötz, R. Dietz, J. Organomet. Chem. 157, C55 (1978).

[2] a) K. H. Dötz, C. G. Kreiter, Chem. Ber. 109, 2026 (1976); b) K. H. Dötz, ibid. 110, 78 (1977).

[3] 1318 Strukturdaten ( $I \geq 2\sigma$ , Syntex P2<sub>1</sub>/XTL,  $\sin \theta/\lambda = 0.5723$ ,  $\lambda = 71.069$  pm,  $R_1 = 0.067$ ; monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c,  $Z = 4$ ,  $a = 1843(2)$ ,  $b = 1222(2)$ ,  $c = 1944(2)$  pm,  $\beta = 150.78(8)^\circ$ ,  $V = 2138.0 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>).

### Optisch aktives Tricyclo[6.4.0.0<sup>4,9</sup>]dodecan<sup>[\*\*]</sup>

Von Hartmuth Buding und Hans Musso<sup>[\*]</sup>

Professor Hans Brockmann zum 75. Geburtstag gewidmet

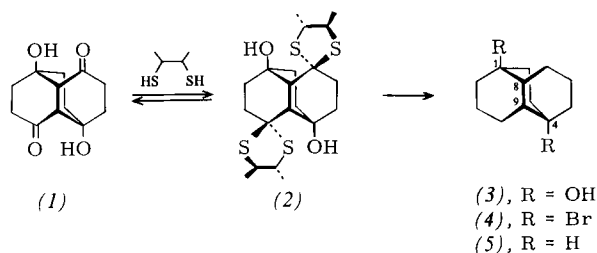
Chirale Moleküle ohne meßbare optische Drehung sind selten (Beispiele siehe<sup>[1, 2]</sup>). Die reinen Enantiomere der Titelverbindung (5) – (5a) und (5b) – sollten nach den Brewsterschen

[\*] Dipl.-Chem. H. Buding, Prof. Dr. H. Musso  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

[\*\*] Prof. Dr. G. Snatzke, Bochum, danken wir für die Aufnahme und Diskussion der CD-Spektren, Prof. Dr. G. Pfeleiderer und Dr. E. Pauly, Stuttgart, für die Messung der ORD-Spektren. – Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG unterstützt.

Regeln<sup>[3]</sup> praktisch keine meßbare Drehung besitzen. Deshalb war es reizvoll, die Enantiomere herzustellen und ihre Chiralität zu beweisen.

Das inzwischen aus Furanophan leicht zugängliche Dihydroxydiketon (1)<sup>[4]</sup> besitzt das gewünschte Grundgerüst und liefert mit (–)-(R)-2,3-Butandithiol<sup>[5]</sup> ein Gemisch der diastereomeren Dithioacetale (2), das an Kieselgel mit Tetrachlorkohlenstoff/Aceton (6:1) getrennt werden konnte. Das zuerst eluierte (2a) (Fp=99–101°C) ist vom polareren (2b) (Fp=146–147°C) im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum deutlich verschieden; in Gegenwart von Eu(DPM)<sub>3</sub> kann an den Signalen der Methylgruppen eine gegenseitige Verunreinigung von >0.5% ausgeschlossen werden. Kochen von (2a) und (2b) mit Raney-Nickel in Methanol ergibt in 60% Ausbeute die Alkohole (3) (Fp=219–220°C), die sich nach Olah<sup>[6]</sup> in 64% Ausbeute in die Bromide (4) (Fp=149–150°C) überführen lassen. Die Enthalogenierung gelingt sowohl mit LiAlH<sub>4</sub> in Dioxan als auch mit Tributylzinnhydrid ohne Lösungsmittel und liefert die enantiomeren Kohlenwasserstoffe (5a) und (5b) in 64% Ausbeute (Fp=47.5–49°C) mit gut meßbaren  $[\alpha]_D$ -Werten. Eine partielle Racemisierung war nur beim Übergang (3) → (4) zu befürchten; die bei 0°C und +25°C erhaltenen Dibromide (4) ergaben praktisch gleiche  $[\alpha]$ -Werte. (5) zeigte weder im <sup>1</sup>H-NMR- noch im Massenspektrum olefinische Verunreinigungen und erwies sich im Gaschromatogramm als >99.6 rein. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) ist mit der Konstitution (5) vereinbar [ $\delta$ =21.1 (t), 27.8 (t), 32.3 (t), 34.2 (d; C-1, C-4), 36.3 (t), 36.7 (d; C-8, C-9)]<sup>[7]</sup>.



	$[\alpha]_D^{20}$		
	(a)	(b)	
(1)	—	–103.0°	± 5.0° (c=0.12, Dioxan)
(2)	–69.9°	+ 84.4°	± 0.4° (c=0.52, CHCl <sub>3</sub> )
(3)	–49.6°	+ 49.0°	± 0.4° (c=2.02, CH <sub>3</sub> OH)
(4)	–38.8°	+ 38.0°	± 0.4° (c=2.04, CHCl <sub>3</sub> )
(5)	–30.0°	+ 27.0°	± 2.0° (c=0.23, Cyclohexan)

Aus dem Dithioacetal (2b) wurde auch etwas optisch aktives Diketon (1b) hergestellt (Zers. ab 237°C). Die Wechselwirkung der Chromophore läßt eine Anwendung der Oktantenregel fraglich erscheinen. Die Röntgen-Strukturanalyse an (1)<sup>[4]</sup> hatte ergeben, daß alle drei Cyclohexanringe etwas vertwistete Sesselkonformationen einnehmen. Nach EFF-Rechnungen<sup>[8]</sup> trifft das auch für die energieärmste Konformation des Kohlenwasserstoffs (5) zu, und das mag die Ursache für den unerwartet hohen Drehwert sein. – Die Bestimmung der absoluten Konfiguration wird angestrebt.

Eingegangen am 8. September 1978 [Z 76]

[1] H. Wynberg, G. L. Hekkert, J. P. M. Houbiers, H. W. Bosch, J. Am. Chem. Soc. 87, 2635 (1965).

[2] M. Bloch, N. Lau, H. Musso, U. I. Záhorásky, Chem. Ber. 105, 1790 (1972).

[3] J. H. Brewster, Tetrahedron 13, 106 (1961); J. Am. Chem. Soc. 81, 5475, 5483, 5493 (1959).

[4] H.-G. Fritz, H. Henke, H. Musso, Chem. Ber. 107, 3164 (1974).

[5] (+)-(S)-2,3-Butandiol, das nach J. J. Plattner und H. Rapoport, J. Am. Chem. Soc. 93, 1758 (1971), aus (+)-(R)-Weinsäure erhältlich ist, wurde analog den Arbeiten von E. J. Corey und R. B. Mitra, J. Am. Chem. Soc. 84, 2938 (1962), in (–)-(R)-2,3-Butandithiol überführt.