

nucleophile Substitutionsreaktionen spekulativ^[1]. Erstmalig ist es uns jetzt gelungen, das Produkt einer derartigen Reaktion des S_4N_4 -Derivats (1)^[2] mit Natrium-methanolat abzufangen und zu isolieren.

Welches Atom des Ringsystems wird vom Nucleophil angegriffen? Aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der SO_2 -Gruppe erscheinen die ihr benachbarten Schwefelatome hierfür besonders prädestiniert. Eine entsprechende Ladungsverteilung in (1) erhält man auch aus einer CNDO/2-Rechnung, bei der der S_3N_4 -Teil als 10 π -Elektronensystem mit einer angekoppelten SO_2 -Gruppe betrachtet wird^[3]. Andererseits ist bekannt, daß Elektronendichteänderungen bei SN-Systemen begünstigt sind, wenn die Schwefel- und Stickstoffatome die Koordinationszahl 2 haben. Daher kommt als Angriffspunkt auch das von der SO_2 -Gruppe am weitesten entfernte Schwefelatom in Frage; das Reaktionsprodukt hätte in diesem Falle eine symmetrische Elektronenverteilung. Für die Einkristallstrukturanalyse wurde im Salz (2) das Natriumgegen ein Tetraphenylphosphonium-Ion ausgetauscht.

$[(C_6H_5)_4P]^+[S_4N_4O_2(OCH_3)]^-$ kristallisiert monoklin (Raumgruppe $P2_1/n$) mit $a=15.866(8)$, $b=11.277(6)$, $c=15.907(8)\text{ \AA}$, $\beta=108.78(4)^\circ$, $Z=4$. Die Röntgen-Strukturanalyse (Diffraktometerdaten, $R=4.7\%$) ergab eine S_4N_4 -ähnliche Konformation des achtgliedrigen Ringes mit praktisch idealer C_s -Symmetrie des Anions, in dem noch eine der beiden transanularen Wechselwirkungen (2.482(2) \AA) vorhanden ist (Abb. 1). Das S_4N_4 -Gerüst kann so auch als aus zwei anellierten Fünfringen mit zentraler, schwacher S—S-Bindung bestehend angesehen werden. Die Bindungswinkel im Ring betragen ($\sigma=0.2^\circ$): N—S(O_2)—N 101.7, N—S—N 116.6 (Mittelwert), N—S(OR)—N 107.1, S(O_2)—N—S 116.0 (Mittelwert), S(OR)—N—S 122.9° (Mittelwert).

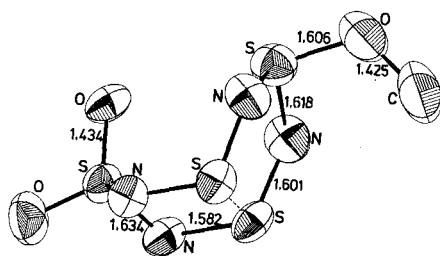


Abb. 1. Struktur des $[S_4N_4O_2(OCH_3)]^-$ -Ions im Kristall, Bindungslängen in \AA ($\sigma=0.002\text{--}0.006\text{ \AA}$).

Aufgrund dieser Befunde können viele Reaktionen von SN-Verbindungen nun gedeutet werden.

Arbeitsvorschrift

Zur Suspension von 0.02 mol (1) in 50 ml wasserfreiem Methanol läßt man unter Kühlung eine Lösung von 0.02 mol $NaOCH_3$ in wenig Methanol tropfen. Aus dem tiefvioletten Gemisch kann das Reaktionsprodukt (2) entweder durch Fällung mit Benzol oder durch Kristallisation bei -70°C isoliert werden. Die Umsetzung verläuft quantitativ. — Mit Tetraphenylphosphoniumchlorid läßt sich (2) in Methanol oder kaltem Wasser in das entsprechende Phosphoniumsalz umwandeln, das ebenfalls durch Kristallisation aus Methanol bei -70°C gereinigt wird (Ausbeute 60%).

Eingegangen am 15. Januar 1979 [Z 209]

[1] H. W. Roesky, M. Wint, M. Diehl, J. W. Bats, H. Fuess, Chem. Ber., im Druck.

[2] H. W. Roesky, W. Schaper, O. Petersen, T. Müller, Chem. Ber. 110, 2695 (1977).

[3] Rechnungen von Prof. C. Furlani, Rom.

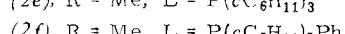
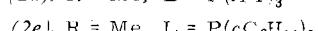
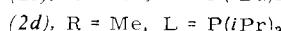
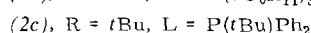
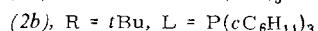
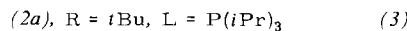
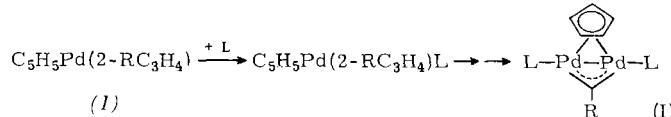
Strukturisomere Palladiumkomplexe des Typs

$C_5H_5Pd(2-RC_3H_4)L$ —

Ein Beispiel für simultane π/σ - und σ/π -Umlagerung von zwei organischen Liganden^[1]

Von Helmut Werner und Alfred Kühn^[*]

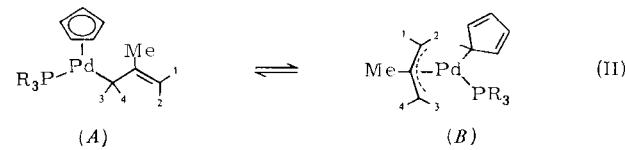
Die Synthese der Zweikernkomplexe (3) nach Schema (I)^[2a] verläuft über ein 1:1-Addukt (2), das sich in einigen Fällen isolieren läßt^[2b]:



Die Untersuchung der Eigenschaften sowie der Struktur der Verbindungen (2) hat überraschenderweise ergeben, daß die beiden organischen Liganden C_5H_5 und $2-RC_3H_4$ in Abhängigkeit von R und L in unterschiedlicher Weise am Metall koordiniert sein können.

Für die gelben kristallinen Komplexe (2a)–(2c) weisen die 1H -NMR-Spektren eine *monohapto*- oder σ -Bindung des Cyclopentadienyl-Liganden und eine *trihapto*- oder π -Bindung des Allyl-Liganden nach. Die Daten für die Allylprotonen entsprechen denen der schon länger bekannten Verbindungen $(2-RC_3H_4)Pd(L)X$ ($X=Cl, Br, I$)^[3]. Die C_5H_5 -Protonen geben im Temperaturbereich von -60 bis $+90^\circ\text{C}$ ein scharfes Dublett-Signal ($J_{PH}=1.3\text{--}1.5\text{ Hz}$), woraus wir schließen, daß (2a)–(2c) in Lösung eine fluktuierende Struktur besitzen, d. h. eine sehr rasche metallotrope Umlagerung [Wanderung der Gruppe $(2-RC_3H_4)PdL$ um den Ring gemäß einer 1,2-Verschiebung^[4]] eingehen. Die *monohapto*-Koordination des Cyclopentadienylrings im Kristall ist für (2a) durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert^[5].

Die 1H -NMR-Spektren der Komplexe (2d)–(2f) sind bei Raumtemperatur denen von (2a)–(2c) sehr ähnlich. Kühl man die Lösungen in $[D_8]$ -Toluol jedoch auf -60°C ab, so bietet sich ein völlig anderes Bild: Im Bereich der C_5H_5 -Protonen erscheinen jetzt zwei Signale und außerdem mehr als vier Signale für die Protonen des Allyl-Liganden. Die genaue Analyse der Tieftemperaturspektren läßt erkennen, daß zwei Isomere im Gleichgewicht vorliegen [Gl. (II)].



Das Isomer (A) enthält neben L einen *pentahapto*-gebundenen Cyclopentadienyl- und einen *monohapto*-gebundenen Allyl-Liganden, womit sich eine 18-Elektronen-Konfiguration des Metallatoms ergibt. In (B) ist hingegen der Fünfring *monohapto*- und der Allyl-Ligand *trihapto*-gebunden, so daß dem Metallatom eine 16-Elektronen-Konfiguration zukommt.

Aus der Intensität der Protonensignale von (A) und (B) (Tabelle 1) geht hervor, daß bei -60°C (B) deutlich überwiegt.

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dr. A. Kühn
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Dieses Verhältnis der Isomere ändert sich mit steigender Temperatur. Da das koaleszierte Signal der C_5H_5 -Protonen, welches man bei Raumtemperatur beobachtet, etwa in der Mitte zwischen den bei $-60^\circ C$ auftretenden Signalen liegt, ist unter diesen Bedingungen $(A):(B) \approx 1:1$ anzunehmen. Die Daten

[6] Prof. L. M. Jackman, Pennsylvania State University, danken wir für das FORTRAN-Programm DNRAZ1 zur Auswertung der Linienformanalyse; es wurde auf den Computer TR 440 angepaßt.

[7] F. A. Cotton, G. Wilkinson: Anorganische Chemie, 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1974, Kap. 23; Advanced Inorganic Chemistry, 3rd. Ed. Wiley-Interscience, New York 1972, Chapt. 23.

Tabelle 1. 1H -NMR-Daten der Komplexe (2d)–(2f) bei $-60^\circ C$ in $[D_8]$ -Toluol (δ -Werte, TMS int., J in Hz).

	Isomerenanteil [a]	C_5H_5	H^1	H^2	H^3	H^4	Me
(2d)	(A): 21	5.53 bs	5.05 s	4.75 bs	2.9 bs	2.9 bs	2.12 s
	(B): 79	6.42 bs	3.56 d $J_{PH}=9$	—	1.81 s	2.54 s	1.49 s
(2e)	(A): 18	5.66 bs	[b]	[b]	[b]	[b]	2.22 s
	(B): 82	6.60 bs	3.62 d $J_{PH}=10$	—	[b]	2.59 s	1.54 s
(2f)	(A): 21	5.67 bs	5.12 s	4.80 bs	2.3 bs	2.3 bs	2.18 s
	(B): 79	6.58 bs	3.72 d $J_{PH}=11$	—	1.97 s	2.52 s	1.58 s

[a] Prozentualer Anteil von (A) und (B), bestimmt aus dem Intensitätsverhältnis der C_5H_5 -Signale.

[b] Signale sind wegen zu geringer Löslichkeit der Verbindung bei $-60^\circ C$ nicht zu beobachten.

Tabelle 2. Thermodynamische und kinetische Daten für das Isomerengleichgewicht (B) \rightleftharpoons (A) von (2f).

T [K]	p_A [a]	p_B	K	T [K]	$k(A) \rightarrow (B)$ [s ⁻¹]	$k(B) \rightarrow (A)$ [s ⁻¹]
213	0.21	0.79	0.26	233	10.4	23.7
233	0.26	0.74	0.35	242	27.8	52.6
245	0.28	0.72	0.39	255	69.4	146
260	0.32	0.68	0.46	265	422	599
273	0.48	0.52	0.94	275	1084	1267
292	0.58	0.42	1.39	287	2401	2243
308	0.61	0.39	1.53	297	3772	3025
335	0.70	0.30	2.33			

$\Delta H = 11.6 \pm 0.2$ kJ/mol
 $\Delta S = 40.9$ J/mol·K

$E_a(B) \rightarrow (A) = 56.1 \pm 1.5$ kJ/mol
 $E_a(A) \rightarrow (B) = 46.5 \pm 1.5$ kJ/mol

[a] Die Werte für die Populationen der beiden Isomere (A) und (B), p_A und p_B , wurden unterhalb des Koaleszenzpunkts aus den relativen Intensitäten der C_5H_5 -Signale von (A) und (B) und oberhalb des Koaleszenzpunkts aus der Lage des Koaleszenzsignals relativ zu den Signalen von (A) und (B) bei $-60^\circ C$ bestimmt. Durch Division von p_A durch p_B erhält man die Gleichgewichtskonstante K.

für die Allylprotonen von (2d) bei -60 und $+35^\circ C$ stützen dieses Ergebnis. Eine quantitative Aussage über den Ligandenorientierungsprozeß nach Gl. (II) ermöglicht die genaue Analyse des C_5H_5 -Signals von (2f) bei verschiedenen Temperaturen (Tabelle 2)^[6].

π/σ -Umlagerungen organischer Liganden sind sowohl bei π -Cyclopentadienyl- als auch bei π -Allyl-Metallkomplexen schon mehrfach beobachtet worden. Die Anlagerung eines neuen Liganden L an das Metall gilt dabei in den meisten Fällen als der auslösende Schritt. Auch die umgekehrte Reaktion, d. h. die Umlagerung eines σ - C_5H_5 - in einen π - C_5H_5 -bzw. eines σ -2- RC_3H_4 - in einen π -2- RC_3H_4 -Liganden ist bekannt^[7]. Der in Gl. (II) beschriebene Vorgang ist unseres Wissens jedoch das erste Beispiel einer Isomerisierungsreaktion, bei der gleichzeitig die π/σ - und die σ/π -Umlagerung eines Cyclopentadienylrings sowie einer Allylgruppe stattfinden.

Eingegangen am 17. Januar 1979 [Z 208]

[1] Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- π -Komplexen, 28. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 27. Mitteilung: H. Werner, A. Kühn, Z. Naturforsch. B 33, 1360 (1978).

[2] a) H. Werner, D. Tunc, G. Parker, C. Krüger, D. J. Brauer, Angew. Chem. 87, 205 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 185 (1975); H. Werner, A. Kühn, D. J. Tunc, C. Krüger, D. J. Brauer, J. C. Sekutowski, Yi-Hung Tsay, Chem. Ber. 110, 1763 (1977); b) A. Kühn, Dissertation, Universität Würzburg 1979.

[3] J. Powell, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. A 1967, 1839; K. Vrieze, H. C. Volger, P. W. N. M. van Leeuwen, Inorg. Chim. Acta Rev. 3, 109 (1969).

[4] A. Bonny, S. R. Stobart, P. C. Angus, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 938; zit. Lit.

[5] C. Burschka, A. Kühn, H. Werner, unveröffentlicht.

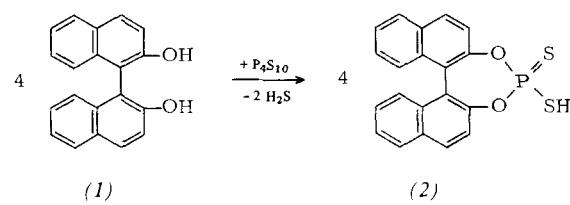
(–)₅₇₉-Bis[(S)-(+)-O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)dithiophosphato]nickel(II), der erste Dithiophosphatkomplex mit axialer Chiralität

Von Ernst W. Hoffmann, Wilhelm Kuchen, Wolfgang Poll und Hartmut Wunderlich^[*]

Metallkomplexe von Dithiophosphorsäuren

[$(RO)_2P(S)S]M/n$ und Dithiophosphinsäuren [$R_2P(S)S]M/n$ interessieren vor allem wegen ihrer technischen Anwendbarkeit^[1] u. a. als Mineralöladditive^[2] und haben sich als vorteilhafte Adsorbentien zur chromatographischen Trennung von Lewis-Basen erwiesen^[3]. Mit der Titelverbindung haben wir nun erstmalig einen axialen chiralen Komplex dieser Verbindungsklasse in optisch aktiver Form erhalten und seine absolute Konfiguration durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt.

Aus stöchiometrischen Mengen Tetraphosphordecasulfid und dem axial chiralen 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (1) entsteht in siedendem Chlorbenzol (1 h) mit ca. 80% Aus-



[*] Prof. Dr. W. Kuchen, Dipl.-Chem. E. W. Hoffmann, Dr. H. Wunderlich, W. Poll

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
 Universitätstraße 1, D-4000 Düsseldorf