

Dieses Verhältnis der Isomere ändert sich mit steigender Temperatur. Da das koaleszierte Signal der C₅H₅-Protonen, welches man bei Raumtemperatur beobachtet, etwa in der Mitte zwischen den bei -60°C auftretenden Signalen liegt, ist unter diesen Bedingungen (A):(B) ≈ 1:1 anzunehmen. Die Daten

- [6] Prof. L. M. Jackman, Pennsylvania State University, danken wir für das FORTRAN-Programm DNRAX1 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°C in $[\text{D}_6]$ -Toluol (δ -Werte, TMS int., J in Hz).

	Isomeren-anteil [a]	C ₅ H 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 C₅H₅-Signale.

[b] Signale sind wegen zu geringer Löslichkeit der Verbindung bei -60°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			

$$\begin{array}{ll} \Delta H = 11.6 \pm 0.2 \text{ kJ/mol} & E_a((B) \rightarrow (A)) = 56.1 \pm 1.5 \text{ kJ/mol} \\ \Delta S = 40.9 \text{ J/mol}\cdot\text{K} & E_a((A) \rightarrow (B)) = 46.5 \pm 1.5 \text{ kJ/mol} \end{array}$$

[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 $+35^\circ\text{C}$ stützen dieses Ergebnis. Eine quantitative Aussage über den Ligandenumorientungsprozeß 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 -C₅H₅- in einen π -C₅H₅- bzw. eines σ -2-RC₃H₄- in einen π -2-RC₃H₄-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. B33, 1360 (1978).
 - [2] a) H. Werner, D. Tune, 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. Tune, 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, 939; zit. Lit.
 - [5] C. Burschka, A. Kühn, H. Werner, unveröffentlicht.

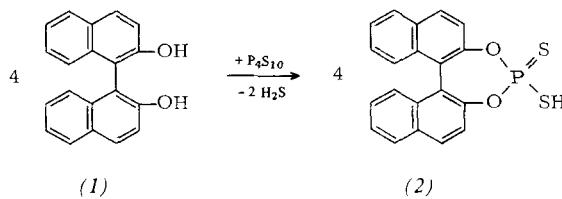
(-)-*Bis[(S)-(+)-O,O'-(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)dithiophosphato]nickel(II)*, der erste Dithiophosphatokomplex mit axialer Chiralität

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

Metallkomplexe von Dithiophosphorsäuren

Metallkomplexe von 2-Kinoprophosphaten [(RO)₂P(S)S]M/n und Dithiophosphinsäuren [R₂P(S)S]M/n interessieren vor allem wegen ihrer technischen Anwendbarkeit^[11] u. a. als Mineralöladditive^[12] und haben sich als vorteilhafte Adsorbentien zur chromatographischen Trennung von Lewis-Basen erwiesen^[13]. Mit der Titelverbindung haben wir nun erstmalig einen axial 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
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

beute O,O' -(1,1'-Binaphthal-2,2'-diyl)dithiophosphorsäure („bndtpH“) (2), $F_p=242\text{--}243^\circ\text{C}$ (Toluol/Hexan).

Durch fraktionierende Kristallisation des (+)-Methylbenzylammonium-,(MBA“-)Salzes der racemischen Säure (2) aus Isopropylalkohol/Wasser (1:3, v/v) gelang die Trennung in das schwerer lösliche (+)MBA-(+)bndtp (3a) und sein Diastereomer (+)MBA-(+)bndtp (3b), aus denen mit 8 N HCl die enantiomeren Säuren (+)-(2) bzw. (-)-(2) freigesetzt wurden. Das ORD-Spektrum von (+)-(2) zeigte einen negativen Cotton-Effekt bei $\tilde{\nu}=35000\text{ cm}^{-1}$, der für dieses Enantiomer die (S)-Konfiguration nahelegte^[4, 5].

Aus (3a) und Nickel(II)acetat in Eisessig wurde die Titelverbindung (S,S)-(4) (Abb. 1) erhalten, deren absolute Ligandenkonfiguration röntgenographisch bestätigt werden konnte.

Hieraus folgt, daß die von Mislow, Djerassi et al.^[4] aufgestellten Regeln für die Konfigurationszuordnung verschiedenartig überbrückter Biaryle anhand ihrer ORD-Spektren auch auf [df]-anellierte 1,3,2-Dioxaphosphepinderivate anwendbar sind.

Durch säurekatalysierte Umesterung mit Isopropylalkohol^[6] entsteht aus (3b) in praktisch quantitativer Ausbeute optisch reines (R)-(+)-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthalyl (+)-(1)^[7], $F_p=207\text{--}209^\circ\text{C}$, $[\alpha]^{25}=+33^\circ$ ($c=0.103$, THF), das so bequem zugänglich geworden ist.

Synthese und Kristallstrukturanalyse von (S,S)-(4)

Zu 100 mg (0.2 mmol) optisch reinem MBA-Salz (3a), $[\alpha]_{D}^{25}=+1404^\circ$ ($c=0.01$, Ethanol), in 10 ml Eisessig gibt man 1 ml einer 0.1 M Lösung von Nickel(II)acetat im gleichen Lösungsmittel. Der mit ca. 80 % Ausbeute entstandene Niederschlag von (S,S)-(4) wird zur Reinigung in wenig heißem Toluol gelöst und nach Filtration mit Hexan wieder gefällt. Diamagnetische, braunviolette Kristalle, die sich ab ca. 320°C dunkel verfärbten. ${}^3\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , $c=0.1\%$): $\delta_{\text{P}}=+104.0$; $[\alpha]^{25}$ ($c=0.0187$ und 0.00187 , CHCl_3 ; λ [nm] in Klammern): $+57^\circ$ (750), -600° (579), -96° (500), -17700° (330), $+44000^\circ$ (280); UV/VIS: $\tilde{\nu}$ (log e): 14 000 (1.98), 18 700 (2.05), 25 500 (3.05, sh), 31 400 (4.69) cm^{-1} .

Der Nickelkomplex kristallisiert rhombisch, Raumgruppe $P_{2}1_2_1_2_1$ (D_2^4), $a=963.0(3)$, $b=1017.1(4)$, $c=3748.9(13)$ pm, $Z=4$, $\rho=1.48\text{ mg/mm}^3$. Die Kristallstruktur wurde aus Diffraktometerdaten ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, ω -Scan, 2928 signifikante Reflexe) bestimmt und bis zum R-Wert 0.053 verfeinert. Durch Berücksichtigung der anomalen Dispersion der Ni-, P- und S-Atome konnte die absolute Konfiguration eindeutig festgelegt werden (Abb. 1).

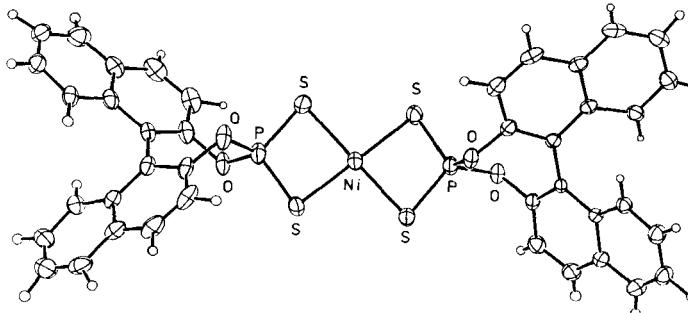


Abb. 1. Molekülstruktur [8] von (-)-5,5'-Bis[(S)-O,O'-(1,1'-binaphthal-2,2'-diyl)dithiophosphato]nickel(II), (S,S)-(4), im Kristall.

Das Ni-Atom ist planar-quadratisch von vier S-Atomen umgeben. In den NiSPS-Vierringen betragen die gemittelten Bindungslängen und -winkel: Ni—S 224.1, P—S 197.0 pm bzw. SNiS 89.5, NiSP 81.0 und SPS 106.5°. Für den Diederwinkel an der die Naphthylgruppen verknüpfenden C—C-Bindung findet man in den beiden Molekühlhälften +53.5 und +52.1°.

Eingegangen am 30. Januar 1979 [Z 211]

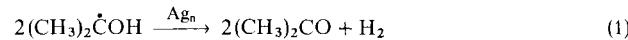
- [1] J. R. Wasson, G. M. Woltermann, H. J. Stoklosa, Top. Curr. Chem. 35, 65 (1973); W. Kuchen, H. Hertel, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 89 (1969).
- [2] H. Bannscher, M. Rossenbeck, U. Hasserodt in J. Falbe, U. Hasserodt: Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive. Thieme, Stuttgart 1978, S. 235.
- [3] J. Delventhal, H. Keck, W. Kuchen, J. Chromatogr. 95, 238 (1974); W. Kuchen, R. Philipp, Z. Anorg. Allg. Chem. 443, 241 (1978); W. Kuchen, H. F. Mahler, Z. Naturforsch. B33, 1049 (1978).
- [4] K. Mislow, M. A. W. Glass, R. E. O'Brien, P. Rutkin, D. H. Steinberg, J. Weiss, C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc. 84, 1455 (1962).
- [5] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 385 (1966).
- [6] S. V. Larionov, L. A. Il'ina, V. E. Taraban'ko, L. A. Patrina, Zh. Neorg. Khim. 20, 1812 (1976).
- [7] E. P. Kyba, G. W. Gokel, F. de Jong, K. Koga, L. R. Sousa, M. G. Siegel, L. Kaplan, G. D. Y. Sogah, D. J. Cram, J. Org. Chem. 42, 4173 (1977).
- [8] C. K. Johnson (1976). Program ORTEP II, ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tenn., USA.

Katalyse der Wasserstoffbildung aus einem organischen Radikal in wäßriger Lösung durch kolloidales Silber^[**]

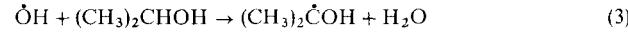
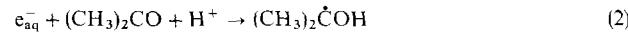
Von Arnim Henglein^[*]

Reaktionen zwischen freien Radikalen in homogener Lösung – wie die Kombination, die Disproportionierung und die Dismutation – verlaufen mit einem Minimum an Umlagerung. Reaktionen dieser Art sind meist sehr schnell. Organische Radikale mit hohem negativen Redoxpotential^[1] sollten fähig sein, Wasser zu reduzieren oder Wasserstoff unter sich selbst abzuspalten. Solche Reaktionen sind noch nicht beobachtet worden, weil sie offenbar zu langsam sind, um mit den zuvor erwähnten einfacheren Radikal-Radikal-Reaktionen konkurrieren zu können.

Es wurde jetzt gefunden, daß 1-Hydroxy-1-methylethyl-Radikale in Gegenwart von kolloidalem Silber Ag_n in wäßriger Lösung Wasserstoff bilden:



Das gelbe, kolloidale Silber wurde durch vollständige Reduktion von $5 \cdot 10^{-4}$ M Ag⁺ erzeugt^[2, 3], wobei die Lösung auch $1 \cdot 10^{-3}$ M Natrium-dodecylsulfat als Stabilisator enthielt. Um die organischen Radikale zu erzeugen, wurden je 0.1 M Aceton und 2-Propanol hinzugegeben und die Lösung unter Luftausschluß γ -bestrahlt. Die primären Radikale aus der Radiolyse des Wassers reagieren unter diesen Bedingungen gemäß



Die Wasserstoffsäusebeute entspricht der Bildung von einem Molekül H₂ pro zwei 1-Hydroxy-1-methylethyl-Radikalen (korrigiert für die kleine Menge H₂, die aus Wasser durch Strahl-

[*] Prof. Dr. A. Henglein

Radiation Laboratory, University of Notre Dame
Notre Dame, Ind. 46556 (USA)

Permanente Adresse: Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, Bereich Strahlenchemie,
Glienicker Straße 100, D-1000 Berlin 39

[**] Diese Arbeit (Doc. No. NDRL-1953, Notre Dame Radiation Laboratory) wurde vom Office of Basic Energy Sciences of the US-Department of Energy unterstützt.