

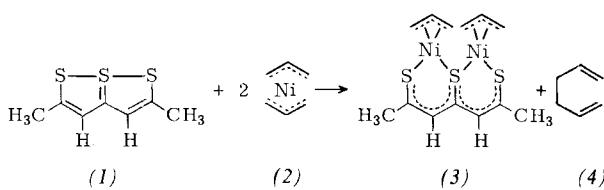
- [5] Für Bis(η^3 -allylnickel)-2,4,6-heptantrithionidat, ein Schwefel-Analogon von (3a), wurde der Strukturtyp (2) durch Röntgen-Strukturanalyse nachgewiesen [6].
[6] B. Bogdanović, C. Krüger, O. Kuzmin, Angew. Chem. 91, 744 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 9 (1979).
[7] Die Mono- und Dithallium-Salze von 1,3,5-Triketonen (5) und 1,8-Dihydroxyanthrachinon wurden nach R. C. Menzies, A. R. P. Walker, J. Chem. Soc. 1936, 1678 dargestellt.
[8] Diese Methode wurde erstmals von S. D. Robinson, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. 1963, 4806 beschrieben.
[9] Mono(η^3 -allylnickel)-2,4,6-heptantrionat (4a) ließ sich weder nach Methode A noch B darstellen.
[10] Bei einer Verdrillung des Moleküls, wie am Bis(η^3 -allylnickel)-2,4,6-heptantrithionidat [6] gefunden, sind jeweils zwei nicht spiegelbildliche Stereoisomere vom Typ (3') und (3'') möglich.

Bis(η^3 -allylnickel)-2,4,6-heptantrithionidat

Von Borislav Bogdanović, Carl Krüger und Oleg Kuzmin^[*]

Wir berichten über Synthese, Charakterisierung und Röntgen-Strukturanalyse von Bis(η^3 -allylnickel)-2,4,6-heptantrithionidat (3), des ersten metallorganischen Derivates eines 1,3,5-Trithiotriketons^[1]. Die Synthese von (3) gelang durch Umsetzung von 2,5-Dimethyl-1,6,6a λ^4 -trithiapentalen (1)^[2] mit Bis(η^3 -allylnickel) (2) oder η^3 -Allylnickelchlorid. Sauerstoff-Analoga von (3) haben wir auf anderem Weg erhalten^[3].

(1) reagiert mit (2) im Molverhältnis 1:2.0–2.2 in Ether, Tetrahydrofuran (THF) oder Toluol bei 0 °C innerhalb von 8–12 h zu intensiv dunkelblauen (in Ether) oder dunkelvioletten (in THF) Lösungen von (3). Aus den etherischen Lösungen kristallisiert (3) bei 0 oder –78 °C in violetten, metallisch glänzenden Kristallen und lässt sich dadurch mit ca. 70% Ausbeute analysenrein gewinnen. Bei der Synthese von (3) in Toluol konnte aus dem Reaktionsgemisch neben (3) die stöchiometrische Menge 1,5-Hexadien (4) isoliert werden.



Bei der Reaktion von (1) mit η^3 -Allylnickelchlorid (Molverhältnis 1:2) in THF bei 0 °C erhält man (3) und Nickelchlorid; durch Filtration der THF-Lösung und anschließende Kristallisation aus Ether lässt sich (3) mit ca. 48% Ausbeute gewinnen. Eine der Verbindung (3) offenbar analoge, grüne Verbindung entsteht aus 2,5-Diphenyl-1,6,6a λ^4 -trithiapentalen^[2] und Bis(η^3 -allylnickel) in THF bei 0 °C.

Den Strukturbeweis für (3) (Abb. 1) lieferte die Röntgen-Strukturanalyse^[4]. Beide Nickelatome sind quadratisch-planar koordiniert; geringfügige Abweichungen ergeben sich durch sterische Behinderung der benachbarten, gegensinnig fixierten η^3 -Allyl-Gruppen. Diese Behinderung verursacht eine Verzerrung des als planar bekannten Liganden^[5] mit maximalen Abweichungen von der Ebene durch sämtliche S-Atome von +0.17 Å (C2) und –0.24 Å (C6). S1 steht 0.898(8) Å über, S3 0.752(8) Å unter einer durch Ni1, S2,

Ni2 bestimmten Ebene. Die S–S-Abstände (3.361(1) bzw. 3.342(1) Å) weiten sich als Folge der Komplexierung um 1 Å auf; es bestehen daher im Komplex keine S–S-Bindungsbe-

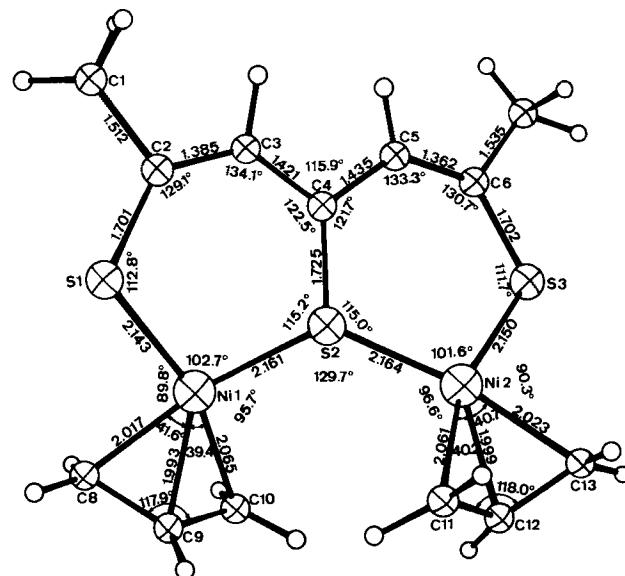


Abb. 1. Bindungslängen [Å] und -winkel in Bis(η^3 -allylnickel)-2,4,6-heptantrithionidat (3).

ziehungen mehr. Der große Abstand der benachbarten Ni-Atome (3.914(1) Å) zeigt ebenfalls keine Metall-Metall-Bindung an. Abgesehen von beträchtlichen Aufweitungen der Winkel innerhalb des Ringsystems an C2, C3, C5 und C6 (+12 bis 13° gegenüber dem freien Liganden) bleibt die Bindungsgeometrie des Schwefel-Liganden erhalten. Die η^3 -Allylgruppen sind als Folge der Abstoßung (C10, C11) oder eines *trans*-Effektes der verschiedenartigen Schwefelatome S1–S2 bzw. S2–S3 asymmetrisch an die Nickelatome gebunden. Ihre Neigungen zu den jeweiligen S–Ni–S-Ebenen^[6] betragen 121.6 bzw. 128.9°.

Das 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum^[7] von (3) in C₆D₆ bei +10 °C zeigt in Übereinstimmung mit den Befunden der Röntgen-Strukturanalyse die Signale zweier äquivalenter, asymmetrischer η^3 -Allylgruppen, und zwar ein Signal für H_{meso} bei τ =5.15 (m) und je zwei Signale für H_{syn} bzw. H_{anti} bei τ =6.98 (d) und 7.17 (d) ($J_{meso,syn}$ =7 Hz) bzw. 7.82 d und 7.96 d ($J_{meso,anti}$ =14 Hz). Die Signale der Methinprotonen bzw. der Methylgruppen der Trithiapentalen-Liganden erscheinen als Singulets bei τ =3.02 bzw. 7.59. Ein analoges Spektrum mit geringfügig veränderten Signallagen erhält man bei –50 °C in THF. Bei Temperaturerhöhung auf 20 °C koaleszieren im 100-MHz-Spektrum jeweils die Signale der *syn*- und der *anti*-Protonen. Infolge der Dynamisierung^[8] erscheinen im 60-MHz-Spektrum von (3) in C₆D₆ bei 20 °C die charakteristischen Signale von symmetrischen η^3 -Allylgruppen, und zwar H_{meso} als Septett bei τ =5.07 und H_{syn} bzw. H_{anti} als scharfe Doublets bei τ =7.0 bzw. 7.86.

(3) reagiert in Toluol bei 0 bis 20 °C mit Kohlenmonoxid (1 bar) unter Aufnahme von ca. 3 mol CO/mol (3). Durch Destillation des Reaktionsgemisches im Vakuum erhielt man 37% des eingesetzten Nickels als Ni(CO)₄; aus dem Destillationsrückstand ließen sich durch Kristallisation aus THF bei –78 °C 46% der berechneten Menge an (1) zurückgewinnen.

Die Synthese von (3) aus (1) und (2) unter Bildung von 1,5-Hexadien (4) sowie die Reaktion von (3) mit CO zu Ni(CO)₄ und (1) sind C–C-Verknüpfungsreaktionen bzw.

[*] Prof. Dr. B. Bogdanović, Priv.-Doz. Dr. C. Krüger, Dr. O. Kuzmin [**]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

[**] Stipendiat der DFG; ständige Adresse: Institut für Petrochemische Synthese der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau (UdSSR)

formale Redoxvorgänge unter Beteiligung von zwei Übergangsmetall-Atomen.

Eingegangen am 7. Oktober 1975 [Z 276 b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] Zusammenfassung über Schwefelatome als Liganden in Metall-Komplexen: H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 87, 363 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 322 (1975); Zusammenfassung über Metall-pentandithionate: S. W. Schneller, Int. J. Sulfur Chem. B 7, 295 (1972).
- [2] N. Lozac'h, Adv. Heterocycl. Chem. 13, 161 (1971).
- [3] B. Bogdanović, M. Yus, Angew. Chem. 91, 742 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 9 (1979).
- [4] (3), violette Plättchen aus Benzol/Pentan; Kristalldaten: $a = 12.063(1)$, $b = 15.728(2)$, $c = 8.704(1)$ Å, $\beta = 107.04(1)^\circ$, Raumgruppe P2₁/c, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.63$ g cm⁻³. Die Verfeinerung des mit direkten Methoden abgeleiteten Strukturmodells konvergierte mit den für Absorption korrigierten Meßdaten (1887 Reflexe hkl, $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$, davon 100 Reflexe unbeobachtet) bei $R = 0.039$, wobei sämtliche Wasserstoffatome einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen und verfeinert werden konnten; zur Meß- und Rechenmethode siehe: D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, Chem. Ber. 107, 3706 (1974). Listen der Atomparameter sowie der Strukturamplituden sind auf Wunsch vom Autor (C. K.) erhältlich.
- [5] F. Leung, S. C. Nyburg, Chem. Commun. 1969, 137; L. K. Hansen, A. Hordevik, Acta Chem. Scand. 27, 411 (1973).
- [6] B. L. Barnett, C. Krüger, J. Organomet. Chem. 77, 407 (1974).
- [7] Professor E. G. Hoffmann sowie Herrn G. Schroth danken wir für Aufnahme und Interpretation der ¹H-NMR-Daten.
- [8] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, Angew. Chem. 78, 157 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 151 (1966).

Ein *ortho*-palladiierter Komplex des 2,5-Diphenyl-1,6,6a λ^4 -trithiapentalens

Von Borislav Bogdanović, Carl Krüger und Paolo Locatelli^[*]

Die Reaktion von 2,5-Dimethyl-1,6,6a λ^4 -trithiapentalen mit Bis(η^3 -allyl)nickel zu Bis(η^3 -allylnickel)-2,4,6-heptan-trithiondiat^[1] veranlaßte uns, die Reaktivität der 1,6,6a λ^4 -Trithiapentalen gegenüber weiteren Metall- und Organometall-Verbindungen zu untersuchen.

2,5-Diphenyl-1,6,6a λ^4 -trithiapentalen (3)^[2] reagiert mit PdCl_2 in siedendem Methanol/Benzol (10:1) in Gegenwart von LiCl unter HCl-Abspaltung zum violetten, luftstabilen Komplex (1) (Ausbeute 97%).

Nach der Röntgen-Strukturanalyse^[3] ist (1), das aus Toluol kristallisierte Triphenylphosphoran-Addukt an (1), ein quadratisch-planarer Palladium-Komplex (± 0.05 Å), dessen Koordinationsgeometrie durch je ein Cl-, P-, S-, sowie ein σ -gebundenes Phenylkohlenstoffatom bestimmt wird.

Die Wechselwirkung nur eines Schwefelatoms des Liganden mit Palladium führt zur Aufhebung der nichtbindenden Resonanz^[4] in (3) und zum Bruch einer S-S-Bindung. Während die S-S-Abstände in (3) 2.362 und 2.304 betragen^[5], verkürzt sich die verbleibende S-S-Bindung im Komplex (2) auf 2.067. Damit verbunden ist die Aufhebung der ursprünglichen Planarität des Liganden unter Bildung planarer (± 0.01 Å) Untereinheiten (A, B, C, D; Abweichungen von der besten Ebene jeweils ± 0.01 Å) sowie die Zunahme des Doppelbindungscharakters der Bindung C1-C2. Der Metallheterocyclus B ist entlang dem Vektor S1-C6 abgewinkelt (159°); Bindungslängen am Palladium entsprechen bekannten Werten^[6].

Aufgrund der Struktur von (2) ist (1) als Dimer mit verbrückenden Chloratomen anzusehen. Die Bildung von (1)

aus (3) und PdCl_2 ist ein Beispiel der *ortho*-Metallierungsreaktion^[7] und läßt sich mit der von Alper^[8] beschriebenen *ortho*-Palladiierung und -Platinierung von Diarylthioketonen vergleichen.

