

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 $P2_1/c$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.63 \text{ g cm}^{-3}$. Die Verfeinerung des mit direkten Methoden abgeleiteten Strukturmodells konvergierte mit den für Absorption korrigierten Meßdaten (1887 Reflexe hkl, hkl, davon 100 Reflexe unbeobachtet) bei $R = 0.039$, wobei sämtliche Wasserstoffatome einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen und verfeinert werden konnten; zur Meß- und Rechenmethodik 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. Hordvik, *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 $^1\text{H-NMR}$ -Daten.
- [8] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrück, 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-heptantrithiondiat^[1] veranlaßte uns, die Reaktivität der 1,6,6a λ^4 -Trithiapentalene 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 (2), das aus Toluol kristallisierte Triphenylphosphan-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.

