

formale Redoxvorgänge unter Beteiligung von zwei Übergangsmetall-Atomen.

Eingegangen am 7. Oktober 1975 [Z 276b]
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 $P2_1/c$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.63$ 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. Schröth* 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. 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-1,6,6a¹-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-heptantrithionidat^[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 PdCl₂ 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.

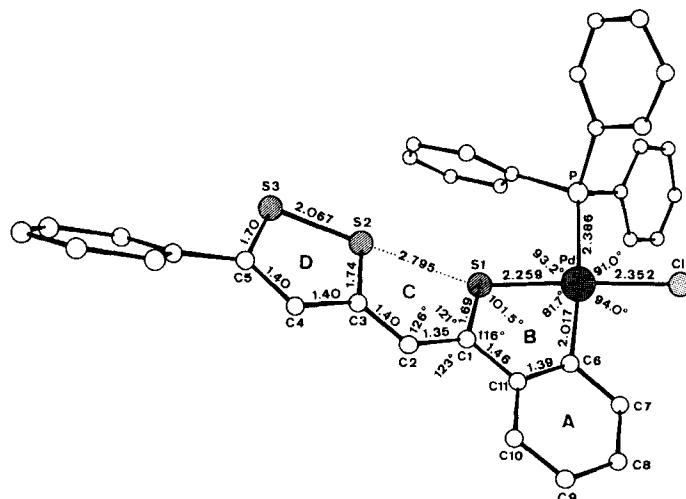
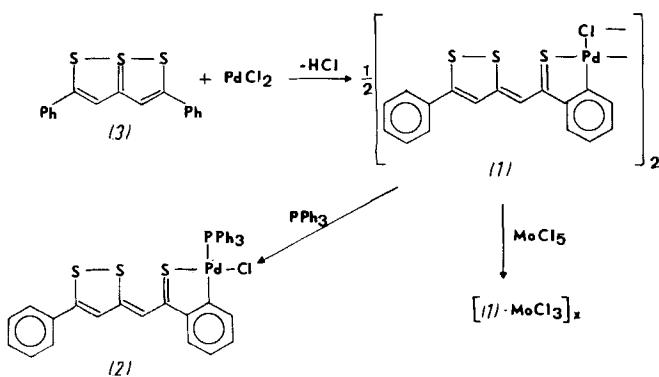


Abb. 1. Bindungslängen [\AA] und -winkel im Komplex (2)

Bei der versuchten Umsetzung von (1) mit PdCl_2 in Gegenwart von LiCl (Molverhältnis 1:1:3) in Methanol/Benzol (1:1) tritt selbst bei fünftägigem Kochen unter Rückfluß keine Reaktion ein. Unter analogen Bedingungen wie für die



Synthese von (1) gelingt somit die *ortho*-Palladiierung der zweiten Phenylgruppe nicht. Dahingegen entstand aus (1) mit MoCl_5 (Molverhältnis 1:1) in siedendem Toluol^[9] ein violetter Komplex der Zusammensetzung $[(1)\cdot\text{MoCl}_5]$, mit bisher unbekannter Struktur in quantitativer Ausbeute. So- mit eignet sich die Palladium-Verbindung (1) als Ausgangskomponente zur Synthese von Komplexen mit mehreren unterschiedlichen Metallatomen.

Arbeitsvorschrift^[10]

Synthese von (1): Zur Suspension von 3.10 g (9.94 mmol) (3)^[2] in 230 ml Methanol und 25 ml Benzol gibt man 1.76 g (9.92 mmol) PdCl₂ und darauf 1.33 g (31.3 mmol) LiCl in 20 ml Methanol. Die Suspension wird 3 h unter Rühren am Rückfluß gekocht und nach Abkühlen auf Raumtemperatur durch einen G-3-Glasfiltertiegel filtriert. In der Mutterlaugen wurden 93.6% des abgespaltenen HCl acidimetrisch bestimmt. Der Niederschlag wird mit Methanol und Ether gewaschen und bei 10⁻³ Torr getrocknet; die Ausbeute an (1) (Fp = 304 °C, Zers.) beträgt 4.38 g (97%). (1) ist in Pyridin, Morpholin und Chloroform löslich, kaum dagegen in Pentan, Benzol, Ether, Ethanol und Tetrahydrofuran.

[*] Prof. Dr. B. Bogdanovic, Priv.-Doz. Dr. C. Krüger, Dr. P. Locatelli [**]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim/Ruhr 1

[**] Jetzige Anschrift: Istituto di Chimica delle Macromolecole del C.N.R.
Via A. Corti 12, I-20133 Milano (Italien)

Synthese von (2): 0.36 g (0.80 mmol) (1) und 0.21 g (0.80 mmol) Triphenylphosphan werden in 30 ml Ether 18 h bei Raumtemperatur gerührt; der violette Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und bei 10^{-3} Torr getrocknet. Man erhält 0.50 g (87%) (2) ($\text{Fp} = 203\text{--}205^\circ\text{C}$).

Eingegangen am 6. November 1978 [Z 276c]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] B. Bodganović, C. Krüger, O. Kuzmin, *Angew. Chem.* 91, 744 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, Nr. 9 (1979), zit. Lit.

[2] E. Klingsberg, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3244 (1963).

[3] Kristalldaten: $a = 10.004(1)$, $b = 13.826(3)$, $c = 15.534(2)$ Å, $\alpha = 65.35(1)$, $\beta = 81.69(1)$, $\gamma = 71.16(1)$, $V = 1848$ Å 3 , $Z = 2$, Raumgruppe P1, $\rho_{\text{theor.}} = 1.52$ g cm $^{-3}$; 3426 Reflexe, davon 1757 nicht beobachtbar, $R = 0.059$. Die Strukturanalyse wurde durch statistisch fehlgeordnetes Lösungsmittel (Toluol) in allgemeiner Position sowie um ein Inversionszentrum erschwert. Das Solvum wurde mit partiellen Besetzungszahlen in die abschließende Verfeinerung des Strukturmodells aufgenommen.

[4] L. K. Hansen, A. Hordvik, L. J. Saether, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 222.

[5] A. Hordvik, *Acta Chem. Scand.* 25, 1583 (1971).

[6] D. L. Weaver, *Inorg. Chem.* 9, 2250 (1970); M. A. Bennett, R. N. Johnson, G. B. Robertson, I. B. Tomkins, P. O. Whimp, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3514 (1976); J. Debaud, J. Fischer, M. Pfeffer, A. Mitschler, M. Zinius, *Inorg. Chem.* 15, 2675 (1976); P. M. Maitlis: *The Organic Chemistry of Palladium*. Vol. I. Academic Press, New York 1971, S. 38 und dort zit. Lit.

[7] G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* 3, 139 (1970); S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* 12, 1215 (1973); H.-P. Abicht, K. Issleib, *Z. Chem.* 17, 1 (1977); M. J. Bruce, *Angew. Chem.* 89, 75 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 73 (1977).

[8] H. Alper, *J. Organomet. Chem.* 61, C 62 (1973).

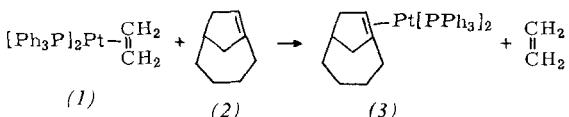
[9] Der Ansatz wurde 2 h unter Rückfluß gekocht und anschließend 20 h bei 20 °C gehalten.

[10] Frau Chem.-Tech. Ursula Wilczok danken wir für die Ausarbeitung dieser Vorschrift.

Metallkomplexe von Bredt-Olefinen: Synthese und Struktur von Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-en-bis(triphenylphosphan)platin(0)^[**]

Von Erich Stamm, Konrad B. Becker, Peter Engel, Otto Ermer und Reinhart Keese^(*)

Bredt-Olefine^[1], die sich von *trans*-Cyclohexen oder -hepten^[2] ableiten, sind zwar als labile Zwischenstufen nachgewiesen worden^[3], aber weithin unerforscht. Wegen ihrer außergewöhnlichen strukturellen und chemischen Eigenheiten haben wir geprüft, ob sich Bredt-Olefine durch Komplexbildung mit Übergangsmetallverbindungen *reversibel* stabilisieren lassen^[4]. Zu diesem Zweck haben wir Ethylenbis(triphenylphosphoran)platin(0) (1) mit dem bei Raumtemperatur beständigen Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-en (2), einem Bredt-Olefin der *trans*-Cyclooctenreihe, zum Komplex (3) umgesetzt (siehe Arbeitsvorschrift).



[*] Prof. Dr. R. Keese [†], Dr. E. Stamm
Institut für Organische Chemie der Universität
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern (Schweiz)

Priv.-Doz. Dr. P. Engel
Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität CH-3012 Bern

(Schweiz)
Priv.-Doz. Dr. K. B. Becker
Institut für organische Chemie der Universität CH-4056 Basel (Schweiz)
Dr. O. Ermer

Abteilung für Chemie der Universität D-4630 Bochum

[1] Korrespondenzautor.
 [**] Auszugsweise auf der Tagung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, Genf, 9. Okt. 1976, vorgetragen. – Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte 2-103.074, 2-560.076 und 2-627.076) unterstützt.

Die Struktur von (3) wurde röntgenographisch bestimmt^[5] (Abb. 1). Die Brückenkopf-Doppelbindung ist auf der *exo*-Seite an Bis(triphenylphosphan)platin gebunden. Das Platinatom ist etwa planar koordiniert; der Winkel zwischen den Ebenen P1-Pt-P2 und C1-Pt-C8 beträgt 6° (vgl. [6,4c]). Die wichtigsten Bindungslängen sind: Pt-P1 = 2.30, Pt-P2 = 2.26, Pt-C1 = 2.16 und Pt-C8 = 2.11 Å. Die Länge der Brückenkopf-Doppelbindung C1-C8 (1.41 Å) ist mit der in anderen derart komplexierten Olefinen vergleichbar (z. B. (1): 1.43 Å^[6a]).

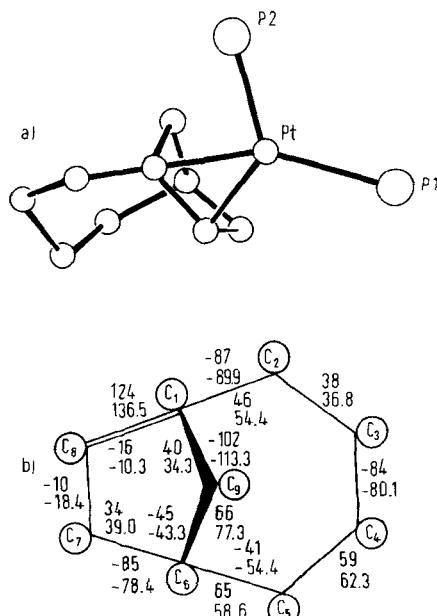


Abb. 1. a) Struktur von Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-en-bis(triphenylphosphoran)platin(II) (**3**) (Phenylgruppen nicht gezeichnet); b) Torsionswinkel [γ] in Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-en (**2**). Obere Werte: gemessen im Komplex (**3**), untere Werte berechnet [7] für das freie Olefin (**2**).

Die Konformation von Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-en im kristallinen Platinkomplex (3) entspricht der durch Kraftfeldrechnungen erhaltenen energetisch bevorzugten Konformation^[7] des freien Olefins (2). In Abbildung 1b wird die im kristallinen Komplex (3) beobachtete Doppelbindungsgeometrie mit der für das freie Olefin berechneten verglichen. Wie der rückbindende Einfluß von Platin(0) auf die olefinische Doppelbindung erwarten läßt, ist der gefundene Torsionswinkel C2-C1-C8-C7 im Komplex (3) (124°) kleiner als der für das freie Olefin (2) berechnete Wert (136.5°). Auch das Ausmaß der Pyramidalisierung am olefinischen Brückenkopf, d. h. der Winkel zwischen den durch C1, C2, C8 und C1, C8, C9 definierten Ebenen („out-of-plane-bending“-Parameter siehe^[7]) paßt in dieses Bild: Der in (3) gefundene Wert für diesen Winkel (39°) ist größer als der für (2) berechnete (33.3°) Wert. Für eine eingehendere Diskussion ist die Röntgen-Strukturanalyse nicht genügend genau^[8].

Der Komplex (3) ist bei Raumtemperatur stabil; bei höherer Temperatur entsteht in Lösung überraschenderweise ein Gemisch von vier isomeren Bicyclo[4.2.1]nonenen^[8]. Isomerenfreies Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-en wird aus (3) in Toluol durch Zugabe von Carbonylsulfid oder Tetracyanethylen (TCNE) freigesetzt. Weitere Versuche deuten darauf hin, daß die Stabilität von Komplexen der generellen Formel $\left[(C_6H_5)_3P\right]_2Pt\ L$ in Lösung in der Reihenfolge $L = H_2C=CH_2 < (C_6H_5)_3P < O_2 < (2) < CS_2 \approx TCNE$ zunimmt.