

thylether<sup>[9]</sup> wurden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  unter Rühren 2.7 g (69 mmol) Kalium in kleinen Stücken gegeben (Argon-Atmosphäre). Nachdem sich die Lösung tiefblau gefärbt hatte,

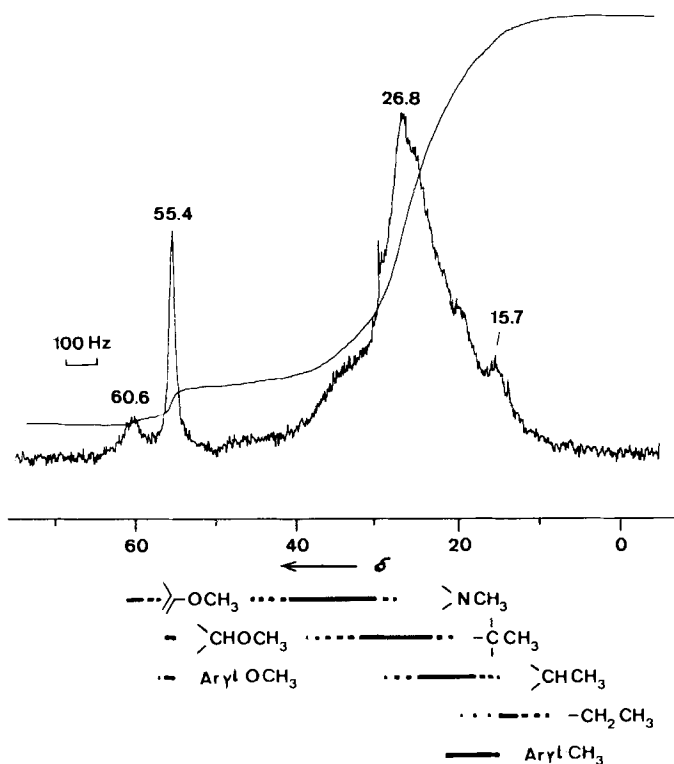


Abb. 2.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -FT-NMR-Spektrum (25.2 MHz,  $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ ) von  $^{13}\text{C}$ -methylierter Kohle, Bereich  $\delta=0$  bis 60 gedehnt.

wurden 2.7 g feingemahlene Kohle<sup>[10]</sup> (siehe Tabelle 1) zugesetzt. Nach 16 h tropfte man 10 g (70 mmol) Methyljodid oder  $^{13}\text{C}$ -Methyljodid (90 Mol-%  $^{13}\text{C}$ , Merck Sharp & Dohme, Canada) langsam zu. Ansäuern mit 0.5 l 2 N Salzsäure, Filtration, Waschen mit Wasser, 24 h Methanol-Extraktion in einer Soxhlet-Apparatur und Trocknen bei  $10^{-3}$  Torr ergaben 2.6 g Kohle-Produkt, das zu 74.4% in Pyridin löslich war (bestimmt durch Extraktion im Soxhlet).

Eingegangen am 25. März 1980 [Z 528]

- [1] Zur Anwendung neuer Techniken der Festkörper-NMR-Spektroskopie bei Kohle vgl. z. B.: V. J. Bartuska, G. E. Maciel, J. Schaefer, E. O. Stejskal, Fuel 56, 354 (1977); H. L. Retcofsky, D. L. VanderHart, ibid. 75, 421 (1978); A. Pines, D. E. Wemmer, Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr. 23, 15 (1978); K. W. Zilm, R. J. Pugmire, D. M. Grant, R. E. Wood, W. H. Wiser, Fuel 58, 11 (1979).
- [2] a) K. Niemann, Dissertation, Universität Bochum 1977; H.-P. Hombach, K. Niemann, Compendium 1977/78, Suppl. Vol. Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem., 295; K. Niemann, H.-P. Hombach, Fuel 58, 853 (1979); b) K. Niemann, U.-B. Richter, ibid. 58, 838 (1979).
- [3] D. W. van Krevelen: Coal. Elsevier, Amsterdam 1961; H. H. Lowry: Chemistry of Coal Utilization, Suppl. Vol. Wiley, New York 1963; J. W. Larson, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 71 (1978).
- [4] L. Schanne, M. W. Haenel, Tetrahedron Lett. 1979, 4245; vgl. auch C. Collins, H.-P. Hombach, B. Maxwell, M. C. Woody, B. M. Benjamin, J. Am. Chem. Soc. 102, 851 (1980).
- [5] J. Fried, N. A. Abraham, T. S. Santhanakrishnan, J. Am. Chem. Soc. 89, 1044 (1967).
- [6] Vgl. z. B. die  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung von *N*-Methyl in *N,N*-Dimethylanilin ( $\delta=39.9$ ), *N*-Methylpyrrol (35.2), -indol (32.4), -anilin (30.2), -carbazol (29.6); M. Begtrup, R. M. Claramunt, J. Elguero, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1978, 99.
- [7] a) Vgl. einige  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen ( $\delta$ ) von Methylgruppen an sekundären, tertiären und quartären benzylicischen C-Atomen: Ethylbenzol (15.7), 9-Methylfluoren (18.2) [7b], 2,3-Diphenylbutan (DL + meso: 21.0), 1,2-Diphenylpropan (21.2), 1,1-Diphenylethan (21.9), 1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (22.9) [7c], 9,9-Dimethylfluoren (27.1) [7b], 2,2-Diphe-

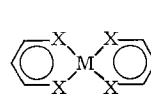
nylpropan (30.8), 1,1-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (31.9) [7d]; b) H. Fritz, T. Winkler, A. M. Braun, C. Decker, Helv. Chim. Acta 61, 661 (1978); c) R. Gretler, E. Askitoglu, H. Kühne, M. Hesse, ibid. 61, 1730 (1978); d) K. S. Seshadri, R. G. Ruberto, D. M. Jewell, H. P. Melone, Fuel 57, 111 (1978).

- [8] *S*-Methylgruppen erscheinen um  $\delta=14\pm 2$ . Das Fehlen eines Signals in diesem Bereich und der geringe Schwefelgehalt der Kohle (0.6 S/100 C) schließen einen nennenswerten Beitrag aus.
- [9] Technisches Polyethylenglykol 400, das überwiegend das Octamer enthält, wurde in den Dimethylether umgewandelt. Hierfür danken wir Dr. W. Eisenbach.
- [10] Die vorgebrochene Kohle wurde in Mischung mit Trockeneis zur Versprödung und als Schutzgas mit einer Prallstift- und einer Ringsiebmühle aufgemahlen (mittleres Korn 60  $\mu\text{m}$ ), bei  $10^{-3}$  Torr 3 d getrocknet und unter Argon aufbewahrt.

## Übergangsmetall-Komplexe von Malonaldehyd und Dithiomalonaldehyd

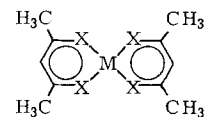
Von Ulrich T. Mueller-Westerhoff und Arnold Alscher<sup>[\*]</sup>

2,4-Pentandionate (3) und 2,4-Pentandithionate (4) sind seit langem bekannt<sup>[1]</sup>; Komplexe vom Typ (1) bzw. (2), die sich von Malonaldehyd bzw. Dithiomalonaldehyd ableiten, sind jedoch bisher nicht beschrieben worden<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über die Komplexe (1) und (2) der  $d^8$ -Metalle Ni, Pd und Pt.



(1), X = O, M(mal)<sub>2</sub>

(2), X = S, M(ptt)<sub>2</sub>

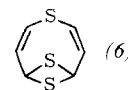
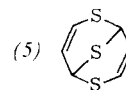


(3), X = O, M(acac)<sub>2</sub>

(4), X = S, M(SacSac)<sub>2</sub>

Von den drei Malonaldehyd-Komplexen, die wir herzustellen versuchten, ist Pd(mal)<sub>2</sub><sup>[3]</sup> bei weitem am einfachsten zu erhalten. Hydrolyse von 1,1,3,3-Tetraethoxypropan (Malonaldehyddiacetal) in wässrigem HCl, Neutralisation und Reaktion mit einer etherischen PdCl<sub>2</sub>-Suspension ergibt den Komplex in über 50% Ausbeute. Pd(mal)<sub>2</sub> wurde durch Elementaranalyse, Massenspektrum ( $m/e=248$ ,  $M_r=248.5$ ), UV- und NMR-Spektrum (siehe Tabelle 1) charakterisiert. Ni(mal)<sub>2</sub> und Pt(mal)<sub>2</sub> konnten auf analogem Weg nicht erhalten werden.

Die Ni-, Pd- und Pt-Komplexe des Dithiomalonaldehyds sind stabile, aber doch reaktive, tiefgefärbte Verbindungen. Sie werden etwa analog<sup>[1b,4]</sup> den SacSac-Komplexen (4) synthetisiert. Reaktion von Tetraethoxypropan in wasserfreiem Ethanol mit trockenem HCl und H<sub>2</sub>S in Gegenwart der entsprechenden Metallchloride ergibt die M(ptt)<sub>2</sub>-Komplexe (2) in unterschiedlicher Ausbeute (zwischen 50% für M=Ni und über 80% für M=Pt, nach säulenchromatographischer Reinigung an SiO<sub>2</sub> und Umkristallisation). Bei allen drei Reaktionen bildet sich das Nebenprodukt C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>S<sub>3</sub><sup>[3,5]</sup>, dem wir aufgrund seines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums die Struktur (5) zuordnen; unsere Daten sind aber auch mit der Struktur (6) in Einklang.



Einige physikalische Eigenschaften der Komplexe vom Typ (1) und (2) sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die starke Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem gesamten

[\*] Dr. U. T. Mueller-Westerhoff, Dr. A. Alscher  
IBM Research Laboratory  
5600 Cottle Road, San José, California 95193 (USA)

Tabelle 1. Einige physikalische Eigenschaften von Komplexen des Typs (1) und (2).

	Pd(mal) <sub>2</sub>	Ni(plt) <sub>2</sub>	Pd(plt) <sub>2</sub>	Pt(plt) <sub>2</sub>
Farbe (Kristall)	gelb	schwarz	schwarzrot	schwarz
Farbe (Lösung)	gelb	blaugrün	purpurrot	blau
UV/VIS [a]	342 (7 500)	725 (225)	566 (2 750)	725 (60)
(λ <sub>max</sub> [nm] (ε))	278 sh	575 (2 300)	527 (5 800)	620 (4 220)
	261 sh	410 sh (2 690)	508 sh	595 (4 020)
	255 sh	335 (21 400)	450 sh	337 (10 750)
	249 sh	284 sh (17 400)	360 (4 600)	280 (7 300)
	243 sh	262 (51 700)	295 (23 050)	260 (12 500)
	221 (27 000)	237 (15 250)	246 (106 400)	235 (53 600)
		206 (19 600)	212 (18 100)	
IR (in KBr [cm <sup>-1</sup> ], starke Banden kursiv)		2920, 1445, 1325, 1210, 840, 710	2990, 1445, 1325, 1225, 840, 710	2990, 1455, 1330, 1230, 845, 710
Fp [°C]	137	159	177	175
<sup>1</sup> H-NMR (δ, J) in CDCl <sub>3</sub>	H <sub>B</sub> : t 5.56 4 Hz H <sub>A</sub> : d 7.10	t 7.40 9 Hz d 8.73	t 7.48 9 Hz d 9.02	t 7.40 [b] 9 Hz d 9.35 [c]

[a] In Methanol; Pd(mal)<sub>2</sub> in Cyclohexan. [b] Triplett mit Satelliten bei ±4 Hz. [c] Dublett mit Satelliten bei ±52 Hz.

Liganden im Komplex Pt(plt)<sub>2</sub> zeigt sich an den <sup>195</sup>Pt-<sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten: Das Signal des α-Protons bei δ=9.35 hat Satelliten bei ±52 Hz (J=104 Hz) mit einem Viertel der Intensität des Hauptdubletts (entsprechend dem natürlichen <sup>195</sup>Pt-Vorkommen von 33.8%); im Triplett bei δ=7.40 ist die <sup>195</sup>Pt-<sup>1</sup>H<sub>B</sub>-Kopplung mit J=8 Hz deutlich erkennbar. Für die <sup>13</sup>C-<sup>195</sup>Pt-Kopplung findet man die umgekehrte Ordnung: Die α-C-Atome bei δ=155.56 (rel. TMS) haben J<sub>C...Pt</sub>=40 Hz, die β-C-Atome bei δ=133.42 J<sub>C...Pt</sub>=137.2 Hz. Diese Daten weisen auf eine starke Elektronendelokalisierung hin. Ob die plt- (und Sac-Sac-)Komplexe als aromatische Systeme zu betrachten sind, ist noch nicht endgültig entschieden. Für die acac-Komplexe gibt es eindeutige Be- weise gegen einen aromatischen Charakter<sup>[6]</sup>.

Die Dithiomalonalddehyd-Komplexe M(plt)<sub>2</sub> waren syn- thetisiert worden, um planare, sterisch anspruchslöse Über- gangsmetall-Verbindungen zu erhalten, die als Elektronen- donor-Komponenten in Charge-Transfer-Komplexen fun- gieren können. Donor-Acceptor-Komplexe der lange be- kannten SacSac-Derivate sind bisher nicht beschrieben wor- den. Pd(plt)<sub>2</sub> und Pt(plt)<sub>2</sub> bilden mit Tetracyanbenzochino- dimethan (TCNQ) in Acetonitril die 1:1-Charge-Transfer- Komplexe<sup>[3]</sup>. Unsere frühere Voraussage<sup>[7]</sup>, daß solche Kom- plexe den elektrischen Strom nicht leiten, selbst wenn sie im Kristall getrennte Donor- und Acceptor-Kolonnen enthal- ten, schien durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit parallel zur Kristall-Hauptachse von Pt(plt)<sub>2</sub>-TCNQ (σ=2·10<sup>-8</sup> Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) bestätigt zu werden. Jedoch zeigte die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[8]</sup>, daß im Molekülkristall ge- mischte D-A-D-A-Kolonnen vorliegen und daß zudem, wie aus den Bindungslängen von TCNQ abzuschätzen ist, der Charge Transfer gering sein muß.

Ähnlich isolierende Donor-Acceptor-Komplexe von TCNQ mit den Donoren Pd(mal)<sub>2</sub>, Pd(acac)<sub>2</sub>, Pt(acac)<sub>2</sub>, Pd(SacSac)<sub>2</sub> und Pt(SacSac)<sub>2</sub> konnten ebenfalls hergestellt werden<sup>[3]</sup>. Die plt-Komplexe bilden mit Iod als Elektronen- acceptor keine partiell oxidierten Mixed-Valence-Systeme, sondern reagieren ausschließlich unter oxidativer Addition: Aus Pt(plt)<sub>2</sub> und I<sub>2</sub> in Chloroform entsteht beispielsweise *trans*-Pt(plt)<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (dunkelrotbraune Kristalle, Fp=131 °C). Ähnlich ist Pt(SacSac)<sub>2</sub>I<sub>2</sub> zu erhalten. Die entsprechende Re- aktion von 2,4-Pentandionaten wie Pt(acac)<sub>2</sub> ist bekannt<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 2. Januar 1980 [Z 529]

[1] a) J. P. Fackler, Prog. Inorg. Chem. 7, 361 (1966); b) S. W. Schneller, Int. J. Sulfur Chem. B 7, 295 (1972).

[2] Der Chrom-Komplex Cr(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> mit drei Malonaldehyd-Liganden ist be- kannt: J. P. Collman, E. T. Kittleman, J. Am. Chem. Soc. 83, 3529 (1961).[3] Für alle angeführten Verbindungen wurden befriedigende Elementaranaly- sen erhalten. Die einzige Ausnahme ist Pd(mal)<sub>2</sub>-TCNQ, welches sich zu rasch zersetzt.

[4] R. L. Martin, I. M. Stewart, Nature 219, 522 (1966); E. Fromm, P. Ziersch, Chem. Ber. 39, 3699 (1906).

[5] C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>S<sub>3</sub>, Fp=98 °C; λ<sub>max</sub> (Methanol)=255 nm (ε=14 600); m/e=174, M<sub>r</sub>=174, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ=4.85 (d, J=7.5 Hz, 2H), 6.15 (dd, J=7.5 und 11 Hz, 2H), 7.55 (d, J=11 Hz, 2H), Ausbeute bei der Synthese von Ni(plt)<sub>2</sub>, Pd(plt)<sub>2</sub> und Pt(plt)<sub>2</sub> ca. 10–15%.

[6] M. Kuhr, B. Bock, H. Musso, Chem. Ber. 109, 1195 (1976).

[7] U. T. Mueller-Westerhoff, F. Heinrich, ACS Symp. Ser. 5, 392 (1974); U. T. Mueller-Westerhoff, Adv. Chem. Ser. 150, 31 (1976).

[8] J. J. Mayerle, Inorg. Chem. 16, 916 (1977).

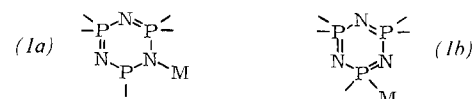
[9] P. M. Cook, L. F. Dahl, D. Hopgood, R. A. Jenkins, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 294.

### Cyclotri(phosphazen)komplexe mit P-koordiniertem PdX<sub>2</sub> und PtX<sub>2</sub><sup>[\*\*]</sup>

Von Alfred Schmidpeter, Klaus Blanck, Heinz Hess und Heinz Riffel<sup>[\*]</sup>

Professor Helmut Behrens zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Chemie elektropositiv substituierter Cyclophosphaze- ne ist erst wenig untersucht<sup>[1]</sup>. Metallierte Cyclotri(phospha- zene) (1), M=Li<sup>[2]</sup> und Cu<sup>[3]</sup>, erwiesen sich als präparativ wertvolle, wenngleich empfindliche oder nicht isolierbare Zwischenstufen. Sie werden vorschlagsweise ionisch oder als (1a) mit N-koordiniertem Metall M formuliert.



Wir beschreiben hier Derivate vom Koordinationstyp (1b), M=Pd und Pt.

Das Cyclotri(λ<sup>5</sup>-phosphazen) (2)<sup>[4]</sup> setzt sich mit den Ni- trilkomplexen von PdCl<sub>2</sub> und PtCl<sub>2</sub> oder auch direkt mit PdCl<sub>2</sub> bzw. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> zu den kristallinen 2:1-Komplexen (3) um. Das Metall verdrängt dabei den Wasserstoff von P-2 nach N-1. Im Komplex ist also die sonst nicht beob- achtbare<sup>[4]</sup>, zu (2) prototrope NH-Form fixiert. In den Kom- plexen kann Chlorid leicht gegen Bromid zu (3), X=Br aus- getauscht werden.

[\*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dr. K. Blanck  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2  
Prof. Dr. H. Hess, Dr. H. Riffel  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[\*\*] 72. Mitteilung über Phosphazene. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Che- mischen Industrie unterstützt. – 71. Mitteilung: J. Högel, A. Schmidpeter, Z. Na- turforsch. B 34, 915 (1979).