

thylether^[9] wurden bei -30°C unter Röhren 2.7 g (69 mmol) Kalium in kleinen Stücken gegeben (Argon-Atmosphäre). Nachdem sich die Lösung tiefblau gefärbt hatte,

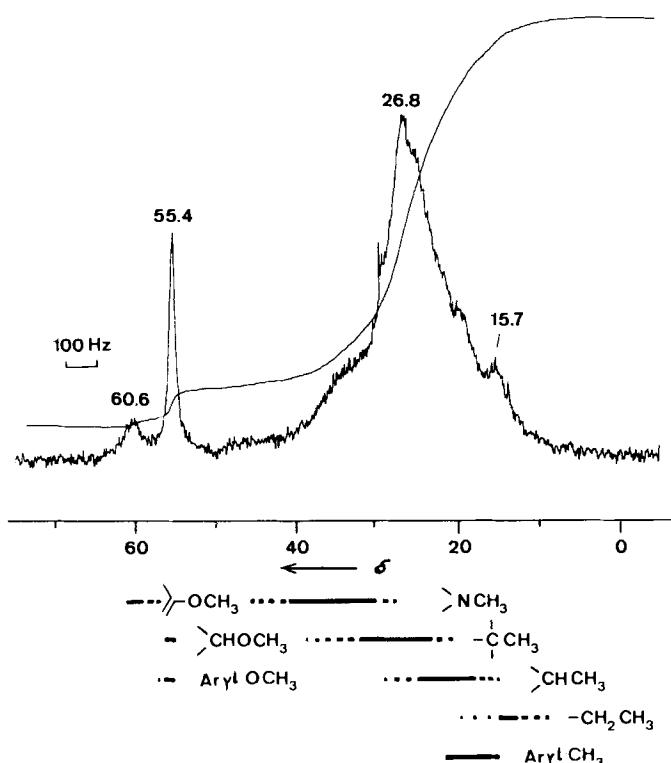


Abb. 2. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -FT-NMR-Spektrum (25.2 MHz, $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$) von ^{13}C -methylierter Kohle, Bereich $\delta=0$ bis 60 gedehnt.

wurden 2.7 g feingemahlene Kohle^[10] (siehe Tabelle 1) zugesetzt. Nach 16 h tropfte man 10 g (70 mmol) Methyljodid oder $^{[13]\text{C}}$ Methyljodid (90 Mol-% ^{13}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. Rehofsky, 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}C -chemische Verschiebung von N -Methyl in N,N -Dimethyl-anilin ($\delta=39.9$), 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}C -chemische Verschiebungen (δ) von Methylgruppen an sekundären, tertiären und quartären benzylischen 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.

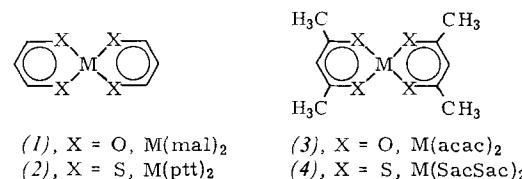
[9] Technisches Polyethyenglykol 400, das überwiegend das Octamer enthält, wurde in den Dimethylether umgewandelt. Hierfür danken wir Dr. W. Eisebach.

[10] Die vorgebrochene Kohle wurde in Mischung mit Trocken Eis zur Versprödung und als Schutzgas mit einer Prallstift- und einer Ringsiebmühle aufgemahlen (mittleres Korn 60 μm), 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^[1]

2,4-Pentandionate (3) und 2,4-Pentandithionate (4) sind seit langem bekannt^[11]; Komplexe vom Typ (1) bzw. (2), die sich von Malonaldehyd bzw. Dithiomalonaldehyd ableiten, sind jedoch bisher nicht beschrieben worden^[2]. Wir berichten hier über die Komplexe (1) und (2) der d^8 -Metalle Ni, Pd und Pt.



Von den drei Malonaldehyd-Komplexen, die wir herstellten versuchten, ist $\text{Pd}(\text{mal})_2$ ^[3] bei weitem am einfachsten zu erhalten. Hydrolyse von 1,1,3,3-Tetraethoxypropan (Malonaldehyddiacetal) in wäßrigem HCl, Neutralisation und Reaktion mit einer etherischen PdCl_2 -Suspension ergibt den Komplex in über 50% Ausbeute. $\text{Pd}(\text{mal})_2$ wurde durch Elementaranalyse, Massenspektrum ($m/e=248$, $M_r=248.5$), UV- und NMR-Spektrum (siehe Tabelle 1) charakterisiert. $\text{Ni}(\text{mal})_2$ und $\text{Pt}(\text{mal})_2$ konnten auf analogem Weg nicht erhalten werden.

Die Ni-, Pd- und Pt-Komplexe des Dithiomalonaldehyds sind stabile, aber doch reaktive, tieffarbige Verbindungen. Sie werden etwa analog^[1b, 4] den SacSac-Komplexen (4) synthetisiert. Reaktion von Tetraethoxypropan in wasserfreiem Ethanol mit trockenem HCl und H_2S in Gegenwart der entsprechenden Metalchloride ergibt die $\text{M}(\text{ptt})_2$ -Komplexe (2) in unterschiedlicher Ausbeute (zwischen 50% für $\text{M}=\text{Ni}$ und über 80% für $\text{M}=\text{Pt}$, nach säulenchromatographischer Reinigung an SiO_2 und Umkristallisation). Bei allen drei Reaktionen bildet sich das Nebenprodukt $\text{C}_6\text{H}_6\text{S}_3$ ^[3, 5], dem wir aufgrund seines ^1H -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) ₂	Ni(ptt) ₂	Pd(ptt) ₂	Pt(ptt) ₂
Farbe (Kristall)	gelb	schwarz	schwarzrot	schwarz
Farbe (Lösung)	gelb	blaugrün	purpurrot	blau
UV/VIS [a] (λ _{max} [nm] (ε))	342 (7500) 278 sh 261 sh 255 sh 249 sh 243 sh 221 (27000)	725 (225) 575 (2300) 410 sh (2690) 335 (21400) 284 sh (17400) 262 (51700) 237 (15250) 206 (19600)	566 (2750) 527 (5800) 508 sh 450 sh 360 (4600) 295 (23050) 246 (106400) 212 (18100)	725 (60) 620 (4220) 595 (4020) 337 (10750) 280 (7300) 260 (12500) 235 (53600)
IR (in KBr [cm ⁻¹], starke Banden kursiv)		2920, 1445 1325, 1210, 840, 710		2990, 1455, 1325, 1225, 840, 710
Fp [°C]	137	159	177	175
¹ H-NMR (δ, J) in CDCl ₃	H _B : t 5.56 4 Hz H _a : 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)₂ in Cyclohexan. [b] Triplet mit Satelliten bei ± 4 Hz. [c] Dublett mit Satelliten bei ± 52 Hz.

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

Die Dithiomalonaldehyd-Komplexe M(ptt)₂ waren synthetisiert worden, um planare, sterisch anspruchlose Übergangsmetall-Verbindungen zu erhalten, die als Elektronendonator-Komponenten in Charge-Transfer-Komplexen fungieren können. Donor-Acceptor-Komplexe der lange bekannten Sac-Sac-Derivate sind bisher nicht beschrieben worden. Pd(ptt)₂ und Pt(ptt)₂ bilden mit Tetracyanbenzochinodimethan (TCNQ) in Acetonitril die 1:1-Charge-Transfer-Komplexe^[3]. Unsere frühere Voraussage^[7], daß solche Komplexe den elektrischen Strom nicht leiten, selbst wenn sie im Kristall getrennte Donor- und Acceptor-Kolonnen enthalten, schien durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit parallel zur Kristall-Hauptachse von Pt(ptt)₂-TCNQ (σ = 2 · 10⁻⁸ Ω⁻¹ cm⁻¹) bestätigt zu werden. Jedoch zeigte die Röntgen-Strukturanalyse^[8], daß im Molekülkristall gemischte 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)₂, Pd(acac)₂, Pt(acac)₂, Pd(SacSac)₂ und Pt(SacSac)₂ konnten ebenfalls hergestellt werden^[3]. Die ptt-Komplexe bilden mit Iod als Elektronenacceptor keine partiell oxidierten Mixed-Valence-Systeme, sondern reagieren ausschließlich unter oxidativer Addition: Aus Pt(ptt)₂ und I₂ in Chloroform entsteht beispielsweise *trans*-Pt(ptt)₂I₂ (dunkelrotbraune Kristalle, Fp = 131 °C). Ähnlich ist Pt(SacSac)₂I₂ zu erhalten. Die entsprechende Reaktion von 2,4-Pentandionaten wie Pt(acac)₂ ist bekannt^[9].

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. B7, 295 (1972).

[2] Der Chrom-Komplex Cr(C₃H₃O₂)₃ mit drei Malonaldehyd-Liganden ist bekannt: J. P. Collman, E. T. Kittelman, J. Am. Chem. Soc. 83, 3529 (1961).[3] Für alle angeführten Verbindungen wurden befriedigende Elementaranalysen erhalten. Die einzige Ausnahme ist Pd(mal)₂-TCNQ, welches sich zu rasch zerstellt.

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

[5] C₆H₅S₃, Fp = 98 °C; λ_{max} (Methanol) = 255 nm (ε = 14600); m/e = 174, M_r = 174, ¹H-NMR (CDCl₃): 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(ptt)₂, Pd(ptt)₂ und Pt(ptt)₂ 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).

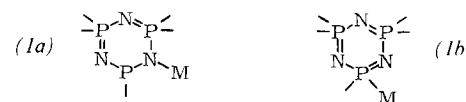
[9] P. M. Cook, L. F. Dahl, D. Hopgood, R. A. Jenkins, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 294.

Cyclotri(phosphazene)komplexe mit P-koordiniertem PdX₂ und PtX₂^[**]

Von Alfred Schmidpeter, Klaus Blanck, Heinz Hess und Heinz Riffel^[†]

Professor Helmut Behrens zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Chemie elektropositiv substituierter Cyclophosphazene ist erst wenig untersucht^[1]. Metallierte Cyclotri(phosphazene) (1), M = Li^[2] und Cu^[13], 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^5 -phosphazene) (2)^[4] setzt sich mit den Nitrikomplexen von PdCl₂ und PtCl₂ oder auch direkt mit PdCl₂ bzw. K₂PtCl₄ 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 beobachtbare^[4], zu (2) prototrope NH-Form fixiert. In den Komplexen kann Chlorid leicht gegen Bromid zu (3), X = Br ausgetauscht 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 Chemischen Industrie unterstützt. – 71. Mitteilung: J. Högel, A. Schmidpeter, Z. Naturforsch. B 34, 915 (1979).