

körper<sup>[3,9]</sup> nahelegt. Die positive Allylkopplung  $J(9,11)$  sowie die Abnahme der Homoallylkopplung  $J(9,12)$  mit tiefer Temperatur sind dagegen mit einer weitgehend coplanaren Anordnung des Diensystems vereinbar, wobei nun auch die bei  $-73^{\circ}\text{C}$  beobachtete Alternanz der vicinalen Kopplungskonstanten besser ins Bild paßt.

Eingegangen am 2. Mai 1980 [Z 601 b]

- [1] a) M. Karpplus, J. Chem. Phys. 30, 11 (1959); b) N. Jonathan, S. Gordon, B. P. Dailey, ibid. 36, 2443 (1962).
- [2] H. Günther, H. Schmidkler, M.-E. Günther, D. Cremer, Org. Magn. Reson. 9, 420 (1977).
- [3] E. Vogel, H. M. Deger, P. Hebel, J. Lex, Angew. Chem. 92, 943 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 11 (1980).
- [4] (2): H. Günther, H.-H. Hinrichs, Justus Liebigs Ann. Chem. 706, 1 (1967); (3): H. Günther, M.-E. Günther, D. Mondeska, H. Schmidkler, ibid. 1978, 165; (4): P. Crews, J. Am. Chem. Soc. 95, 636 (1973); (5): diese Arbeit. (2)–(5) sind in Analogie zu (1) nummeriert.
- [5] H. Günther, T. Keller, Chem. Ber. 103, 3231 (1970).
- [6]  $\Delta = J(2,3) + J(2,4)$  oder  $J(9,10) + J(9,11)$ ; vgl. H. Günther, Angew. Chem. 84, 907 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 861 (1972).
- [7] H. Günther, H.-H. Hinrichs, Tetrahedron Lett. 1966, 787.
- [8] Ein direkter Nachweis der Valenztautomerie (1)–(6) durch Tieftemperatur-NMR-Messungen (bis  $-140^{\circ}\text{C}$ ) gelang bisher nicht.
- [9] Dort findet man  $152.2^{\circ}$  (J. Lex, persönliche Mitteilung).

Alle drei Verbindungen sind hydrolytisch stabil, jedoch lichtempfindlich; (3) und besonders (4) sind thermisch erst ab Trockeneistemperatur stabil. (2) kristallisiert aus Ethanol oder Methanol in farblosen, sehr dünnen rhombischen Nadeln. (3) kristallisiert dimorph: aus Ether/Ethanol (20:1) in schwach gelben rhombischen Quadern [(3a)], aus Ether/Methanol (20:1) in schwach gelben triklinen Quadern [(3b)]; unterhalb  $-25^{\circ}\text{C}$  werden (3a) und (3b) farblos. Vom farblosen (4) konnten aufgrund seiner thermischen Labilität keine Einkristalle erhalten werden. Alle Zersetzungsprodukte sind intensiv gelb.

Die Röntgen-Strukturanalysen (bei  $-160^{\circ}\text{C}$ ) von (2), (3a) und (3b)<sup>[10]</sup> ergaben für den fünfgliedrigen Ring von (2) Briefumschlag-Konformation, für die achtgliedrigen Ringe von (3) in (3a) zweimal Sessel-Sessel-Konformation und in (3b) für das eine Molekül (3) Sessel-Sessel-, für das andere Wanne-Sessel-Konformation (Abb. 1). (3b) ist das erste Beispiel mit *beiden* Konformationen des achtgliedrigen Rings (Sessel-Sessel und Wanne-Sessel)<sup>[11]</sup>. Das Vorkommen der beiden Konformationen in (3b) stützt die aus NMR-Spektren gefolgte Annahme, daß in Lösung ein Gleichgewicht zwischen beiden Konformationen existiert<sup>[12]</sup>.

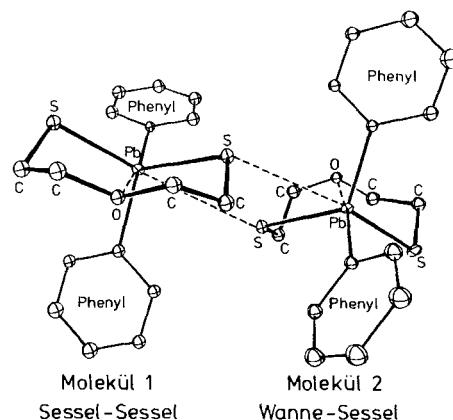


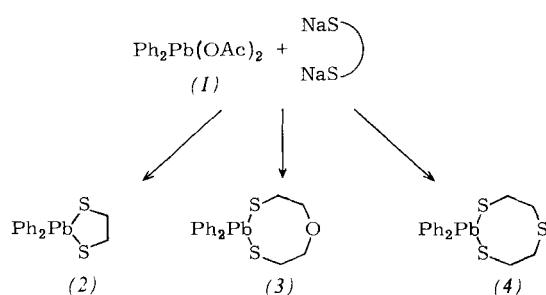
Abb. 1. Dimerenpaar von (3) in der triklinen Modifikation (3b) mit inter- und intramolekularen koordinativen Bindungen (gestrichelt).

### 1,3,2-Dithioplumbocane – Heterocyclen mit Blei(IV)-Schwefel-Bindungen<sup>[\*\*]</sup>

Von Martin Dräger und Norbert Kleiner<sup>[\*]</sup>

Das Wissen über die biochemische Wirkungsweise von Bleiverbindungen beschränkt sich im wesentlichen auf die starke Koordination von Blei an Schwefel und Stickstoff, durch die es andere Metalle aus einigen Enzymen verdrängen kann<sup>[1]</sup>. Dies gilt sowohl für Blei(II)-Ionen als auch für die als primäre Umweltbelastung auftretenden Organoblei(IV)-Verbindungen<sup>[2]</sup>, die darüber hinaus in sulfidischer Umgebung durch Bakterien bioalkyliert werden können<sup>[3]</sup>. Diese Bedeutung der Blei(IV)-Schwefel-Bindung für den Biokreislauf des Bleis veranlaßte uns zu Strukturuntersuchungen an Verbindungen mit der Gruppe  $\text{R}_2\text{Pb}(\text{S}-)_2$ ; dabei zeigte sich, daß Blei(IV) im Feststoff und in Lösung erstaunlich vielfältige Koordinationsmöglichkeiten mit Schwefel bilden kann.

Aus Diphenylbleidiacetat (1)<sup>[4]</sup>, das mit Dinatriumthiolaten schneller und schonender als die Dihalogenide<sup>[5]</sup> reagiert, erhielten wir das schon bekannte<sup>[5]</sup> fünfgliedrige 2,2-Diphenyl-1,3,2-dithioplumbolan (2) und die neuen achtgliedrigen Heterocyclen 5,5-Diphenyl-1,4,6,5-oxadithioplumbocan (3) und 2,2-Diphenyl-1,3,6,2-trithioplumbocan (4).



[\*] Prof. Dr. M. Dräger, Dipl.-Chem. N. Kleiner  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Universität  
Johann-Joachim-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz

[\*\*] Bleihaltige Heterocyclen, 1. Mitterung. Auszugsweise vorgetragen auf der 9th International Conference on Organometallic Chemistry, Dijon, 7. Sept. 1979. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Tabelle 1.  $\text{Pb}^{IV}$ –S- und  $\text{Pb}^{IV}$ –O-Abstände in (2), (3a) und (3b) [pm] [a] sowie  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Daten von (2), (3) und (4) [b].

Verb.	$\text{Pb}–\text{S}$ intra- molekular	$\text{Pb} \cdots \text{S}$ inter- molekular	$\text{Pb} \cdots \text{O}$ trans- anular
(2)	252(2)	249(1)	355(2)
(3a)	250.0(3)	249.9(2)	547.5(3)
	250.2(2)	248.2(3)	288.8(6)
(3b)	251.4(5)	251.9(6)	411(1)
	251.8(5)	249.1(5)	292(1)
		375(1)	308(1)
Verb.	$\delta(^{207}\text{Pb})$	$^2J(^{207}\text{Pb}-^{13}\text{C})$	$^3J(^{207}\text{Pb}-^1\text{H})$
(2)	324	6.6	74.2
(3)	125	27.9	81.7
(4)	173	27.9	100.0

[a]  $\text{Pb}^{IV}$ –C-Abstände 218–222 pm. [b] In  $\text{CDCl}_3$  bezogen auf  $\text{PbMe}_4$ ,  $J$  in Hz.

(2) bildet im Kristall über intermolekulare  $\text{Pb} \cdots \text{S}$ -Wechselwirkungen unendliche Ketten; Blei(IV) ist trigonal-bipyramidal koordiniert mit einem langen und zwei kurzen  $\text{Pb}–\text{S}$ -Abständen (Tabelle 1). (3a) enthält im Kristall isolierte (3)-Moleküle, jedoch besteht innerhalb der achtgliedrigen Ringe eine deutliche 1,5-transanulare  $\text{Pb} \cdots \text{O}$ -Wechselwirkung, so daß Blei(IV) auch in (3a) pentakoordiniert ist (Tetraeder mit aufgesetzter Spitze über einer Dreiecksfläche („monocapped“)). Auch in (3b) gibt es 1,5-transanulare  $\text{Pb} \cdots \text{O}$ -Wech-

selwirkungen, und ferner sind die beiden unabhängigen Moleküle der asymmetrischen Einheit über zwei intermolekulare  $\text{Pb}\cdots\text{S}$ -Brücken zu einem Dimer verknüpft (Abb. 1). Blei(IV) ist dadurch hexakoordiniert (Tetraeder mit aufgesetzten Spitzten über zwei Dreiecksflächen („bicapped“)). Für die  $\text{Pb}^{\text{IV}}-\text{S}$ -Einfachbindung in (2), (3a) und (3b) ergibt sich ein Mittelwert von 250(2) pm.

In Lösung ( $\text{CDCl}_3$ ) wurden (2), (3) und (4) durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektren charakterisiert (Tabelle 1). Die starke Tieffeldverschiebung bei (2) und die kleineren Kopplungskonstanten zeigen, daß (2) in Lösung monomer ist und tetraedrisch koordiniertes Blei(IV) enthält. Bei (3) und auch (4) bleibt dagegen die im Kristall beobachtete Pentakoordination erhalten (Hochfeldverschiebung der  $\text{Pb}^{\text{IV}}$ -Signale<sup>[9]</sup> und stärkere Kopplung).

#### Arbeitsvorschrift

0.5 g (22 mmol) Natrium werden in 100 ml Methanol gelöst, 10.4 mmol des jeweiligen Dithiolats in 50 ml Methanol zugegeben und einige min zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf 0 °C werden unter Röhren 5.0 g (10.4 mmol) (1) mit 100 ml Methanol eingespült. (1) löst sich in wenigen min vollständig auf, während gleichzeitig das Produkt teilweise ausfällt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 150 ml siedendem Ether aufgenommen. Die filtrierte Lösung wird im Vakuum eingengegnet, bis sich Kristalle abscheiden. Ausbeuten: 3.2 g (68%) (2), 3.2 g (64%) (3) und 2.6 g (51%) (4). Zügige Aufarbeitung ist notwendig; beim Eindampfen und Umkristallisieren soll möglichst wenig und möglichst kurz erwärmt werden.

Eingegangen am 27. März 1980 [Z 602]

- [1] R. A. Bailey, H. M. Clarke, J. P. Ferris, S. Krause, R. L. Strong: Chemistry of the Environment. Academic Press, New York 1978, S. 395; M. Friedman: Protein-Metal Interactions. Plenum Press, New York 1974.
- [2] R. A. Henry, K. H. Byington, Biochem. Pharmacol. 25, 2291 (1976).
- [3] P. T. S. Wong, Y. K. Chau, P. L. Luxon, Nature 253, 263 (1975); A. W. P. Jarvie, R. N. Markall, H. R. Potter, ibid. 255, 217 (1975).
- [4] L. C. Willemans: Investigations in the Field of Organolead Chemistry. Internat. Lead-Zinc Res. Org., New York 1965.
- [5] W. E. Davidson, K. Hills, M. C. Henry, J. Organomet. Chem. 3, 285 (1965); M. Wieber, U. Baudis, ibid. 125, 199 (1977).
- [6] CAD4-Diffraktometer. (2): Raumgruppe  $P_{2_1}2_12_1$ ,  $Z=4$ , 2357 Reflexe, Verfeinerung bis  $R=0.048$ ; 1 Pb-, 2 S- und 1 C-Atom in einer Ebene, 1 C-Atom 79 pm oberhalb dieser Ebene. (3a): Raumgruppe  $Pbc\bar{a}$ ,  $Z=16$ , 5249 Reflexe, Verfeinerung bis  $R=0.027$ . (3b): Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z=4$ , 6938 Reflexe, Verfeinerung bis  $R=0.071$ . Beide Modifikationen (3a) und (3b) enthalten je zwei unabhängige Moleküle (3) in der asymmetrischen Einheit.
- [7] F. A. L. Anet, Top. Curr. Chem. 45, 139 (1974); M. Dräger, Z. Anorg. Allg. Chem. 428, 243 (1977).
- [8] M. Dräger, L. Roß, Chem. Ber. 108, 1712 (1975).
- [9] D. C. van Beelen, H. O. van der Kooi, J. Wolters, J. Organomet. Chem. 179, 37 (1979).

#### Nickelacyclopenten-Derivate aus Nickel(0), Kohlenmonoxid und Alkin

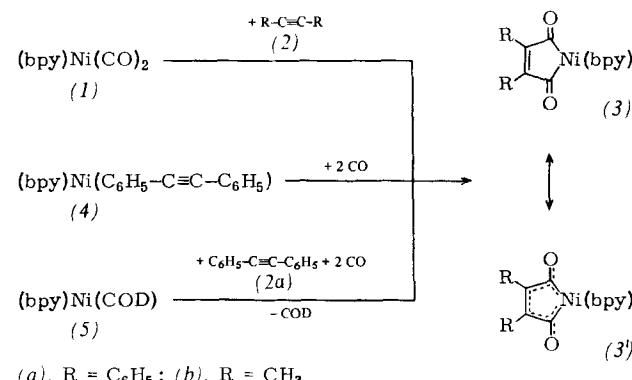
Von Heinz Hoberg und Antonio Herrera<sup>\*\*</sup>

Alkine und Kohlenmonoxid werden bekanntermaßen durch Komplexierung an Übergangsmetalle derart aktiviert, daß sie unter C—C-Verknüpfung zu offenkettigen oder cyclischen Produkten reagieren<sup>[1]</sup>. Bei Anwendung von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  als Katalysator wurden ungesättigte Nickelacyclen als Zwischenstufen der Cyclisierung diskutiert<sup>[1b, 2]</sup>, doch unseres Wissens bisher nicht isoliert<sup>[3]</sup>.

Wir beschreiben hier Synthese und Isolierung der durch  $\alpha, \alpha'$ -Bipyridin (bpy) stabilisierten Nickelacyclopenten-Kom-

plexe (3). Aus  $(\text{bpy})\text{Ni}(\text{CO})_2$  (1) und Tolan (2a) bzw. 2-Butin (2b) (Molverhältnis 1:1) entstehen in Tetrahydrofuran (THF) bei 20 °C die Nickelacyclopentendione [(3a),  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ , bzw. (3b),  $\text{R}=\text{CH}_3$ , (60 bzw. 25% Ausbeute).

(3a) kann auch ohne vorherige Fixierung von CO an Nickel, z. B. aus  $(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Tolan})$  (4) mit CO (40% Ausbeute) oder aus  $(\text{bpy})\text{Ni}(\text{COD})$  (5) (COD = 1,5-Cyclooctadien) mit CO und Tolan (2a) (25% Ausbeute) erhalten werden (Schema 1).

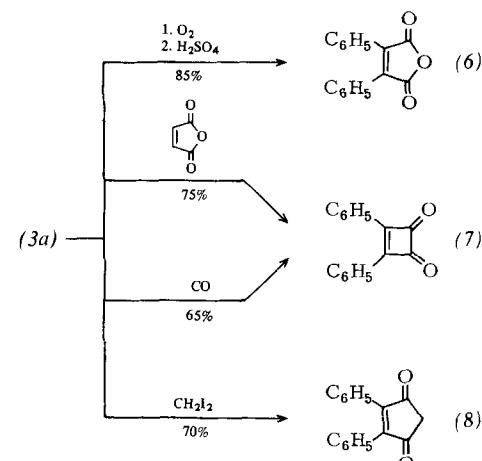


Schema 1. Möglichkeiten zur Synthese von (3).

Die in dunkelroten Blättchen<sup>[4]</sup> kristallisierenden Verbindungen (3a) und (3b) sind diamagnetisch und unter Luftauschluß thermisch sehr stabil [(3a),  $\text{Fp}=234^\circ\text{C}$  (Zers.); (3b),  $\text{Fp}=224^\circ\text{C}$  (Zers.)]. In den gebräuchlichen Solventien wie Toluol, THF oder Diethylether sind sie nur sehr wenig löslich.

Das Massenspektrum von (3a) enthält nur die Fragmentionen  $m/e=178$  ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2$ ), 156 (bpy) und 28 (CO)). Das IR-Spektrum (KBr) zeigt oberhalb 1600  $\text{cm}^{-1}$  (C=O-Bereich) keine charakteristischen Banden. Die langwellige Verschiebung der C=O-Schwingung entspricht einer ausgeprägten Delokalisierung zu (3'), welche sich auch in geringerer Reaktivität widerspiegelt.

So wird (3a) weder durch Wasser noch durch 2N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $40^\circ\text{C}$ , THF, 12 h) hydrolysiert; erst nach Oxidation mit Luftsauerstoff ( $20^\circ\text{C}$ , Toluol) führt die Protonolyse zum Anhydrid (6). (3a) reagiert nicht mit Tolan (2a) ( $110^\circ\text{C}$ , Toluol, 7 d), dagegen bewirkt Maleinsäureanhydrid schon bei  $20^\circ\text{C}$  in THF nach 2 h eine reduktive Eliminierung zum Cyclobutendion (7), die mit Kohlenmonoxid bei  $80^\circ\text{C}$  und 1 bar erst nach 10 h beendet ist. Mit Diiodmethan entsteht aus (3a) das Cyclopentendion (8) (Schema 2).



Schema 2. Reaktionen von (3a). Die Strukturen der Produkte (6), (7) und (8) wurden spektroskopisch (IR, MS,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR) ermittelt und mit Daten authentischer Proben [(6) [5], (7) [5], (8) [6]] verglichen.

[\*] Prof. Dr. H. Hoberg, Dr. A. Herrera  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

Postfach 011325, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1