

zu erhalten^[4]. Die Verbindungen (2) reagieren mit Aldehyden oder Ketonen auch bei starkem Erhitzen nicht, setzen sich jedoch bei Zugabe nucleophiler Katalysatoren (Kalium-*tert*-butylalkoholat, Caesiumfluorid) schon bei Raumtemperatur zu (3) um (Tabelle 1).

Die Stellung von R zur Trimethylsilyl-Gruppe ist ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit der Umsetzungen von (2) nach (3), was auch aufgrund der Dissoziationskonstanten substituierter Benzoesäure(tricarbonyl)chrom-Komplexe zu erwarten war^[3c]. Bei Verwendung enolisierbarer Carbonylverbindungen ist eine teilweise Protodesilylierung der Komplexe (2) zu (6) nicht zu unterdrücken.

Enthalten die Produkte (3) noch eine Trimethylsilyl-Gruppe, so sind Folgereaktionen mit anderen Carbonylverbindungen zu (4) möglich. Da die aktivierende Tricarbonylchrom-Gruppe bei den Umsetzungen mit Elektrophilen zu (3) oder (4) erhalten bleibt, kann eine Addition von Nucleophilen erfolgen^[3a], die nach oxidativer Aufarbeitung zu den Benzol-Derivaten (5) führt.

Mit dieser Methode können viele Substituenten in einfach zugängliche Benzol-Derivate (1) eingeführt werden. Gegenüber der Verwendung von Organometall-Verbindungen für die Reaktionsschritte (2) → (3) oder (3) → (4) hat dieses Verfahren den Vorteil größerer Substituentenvariabilität^[1] sowie des Ausbleibens unerwünschter Metallierungen, z. B. zu Benzyl-Anionen bei Alkylbenzolen^[3b].

Arbeitsvorschrift

(3g): Zu 0.30 g (2 mmol) CsF und 5.73 g (20 mmol) (2g)^[5] in 15 cm³ DMF lässt man unter Schutzgas und Röhren 2.13 g (20 mmol) Benzaldehyd tropfen. Nach Beendigung der Reaktion (GC-bestimmt) wird das Gemisch mit 150 cm³ Ether verdünnt und filtriert. Die etherische Lösung wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Ethers am Rotationsverdampfer wird der Rückstand aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausbeute 6.9 g (88%) (3g), Fp=90–91 °C.

Eingegangen am 8. September 1980 | Z 706b]

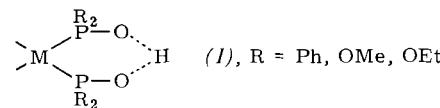
- [1] F. Effenberger, W. Spiegler, Angew. Chem. 93, 287 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 3 (1981).
 - [2] D. Häbich, F. Effenberger, Synthesis 1979, 841, zit. Lit.
 - [3] a) M. F. Semmelhack, Ann. N. Y. Acad. Sci. 295, 36 (1977); M. F. Semmelhack, H. T. Hall, Jr., R. Farina, M. Yoshifuiji, G. Clark, T. Berger, K. Hirotsu, J. Clardy, J. Am. Chem. Soc. 101, 3535 (1979); b) M. F. Semmelhack, J. Bisaha, M. Czarny, ibid. 101, 768 (1979); M. D. Rausch, G. A. Moser, W. A. Lee, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. 1979, 357; c) F. van Meurs, A. J. Hoefnagel, B. M. Wepster, H. van Bekkum, J. Organomet. Chem. 142, 299 (1977).
 - [4] a) P. J. Dossor, C. Eaborn, D. R. M. Walton, J. Organomet. Chem. 71, 207 (1974); b) K. Schöllkopf, beabsichtigte Dissertation, Universität Stuttgart 1981.
 - [5] (2g) wurde erstmals von D. Seydel und D. L. Allston [Inorg. Chem. 2, 417 (1963)] charakterisiert; wir haben (2g) in Anlehnung an ein Verfahren von C. A. L. Mahaffy und P. L. Pauson [Inorg. Synth. 19, 154 (1979)] mit 95% Ausbeute hergestellt.

Reaktion von Platin(II)-N,N-dialkyldithiocarbamaten mit Diphenylphosphansulfid^[**]

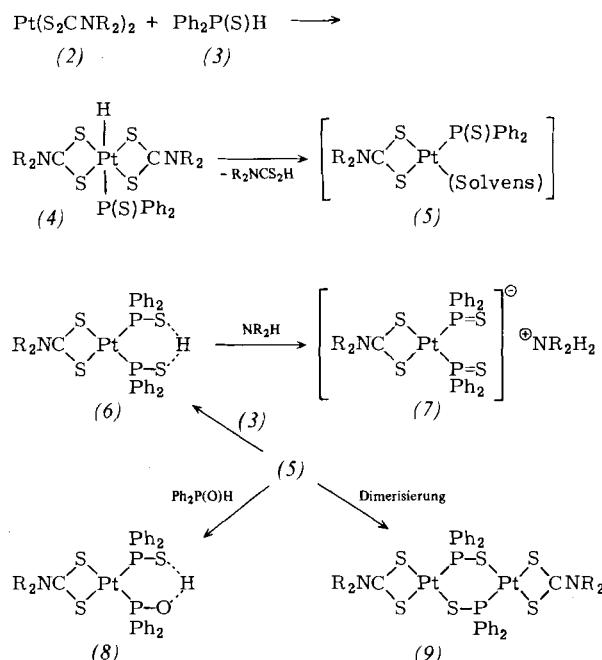
Von David M. Anderson, E. A. V. Ebsworth,
T. Anthony Stephenson und Malcolm D. Walkinshaw¹

In den letzten Jahren sind viele Übergangsmetallkomplexe, die den sechsgliedrigen Ring (*I*) enthalten, isoliert wor-

den. Sie wurden durch Addition von Phosphonigsäuren oder deren Salzen an geeignete Metallkomplexe oder durch Solvolyse von P—X-Bindungen in Komplexen (X = Halogen, OR etc.)^[1] hergestellt. Der Austausch des Protons in (1) durch Lewis-Säuren oder Übergangsmetall-Ionen ist eine wohlbekannte Reaktion^[1].



Wir berichten über die ersten Thioanaloga von (1)^[1]. Bei der Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$ (2) mit Diphenylphosphansulfid (3) in Alkoholen erhielten wir, je nach Menge des verwendeten Sulfids und des Wassers in der Reaktionsmischung mehrere Produkte (Schema 1) (vgl. die Reaktion von (2) mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$, bei der sich nur $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{CNR}_2)(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{H}]^{[2]}$ isolieren ließ).



Schema 1. Möglicher Bildungsweg von (7), (8) und (9) aus (2) und (3). (a) $R = C_2H_5$, (b), $R = iC_3H_7$.

Kocht man eine Mischung aus (2) und überschüssigem (3) 24 h in wasserfreiem Ethanol, so erhält man als Hauptprodukt die Dialkylammonium-Salze (7) mit dem neuartigen Anion $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{Ph}_2\text{PS})_2]^\ominus$; dies ist durch Elementaranalyse, Leitfähigkeitsmessungen in Methanol und durch ^1H -NMR-sowie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten^[3] gesichert und für (7a) auch durch eine Röntgen-Strukturanalyse bewiesen (Abb. 1).

Das Platinatom ist in (7a) quadratisch-planar von je zweien Schwefel- und Phosphoratomen koordiniert. Jedes $^6\text{NEt}_2\text{H}_2^-$ -Ion befindet sich nahe an einem $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{CNET}_2)(\text{Ph}_2\text{PS})_2]^{2-}$ -Ion, wobei folgende lockere Kontakte bestehen: N 2 ... Pt 3.65 Å, N 2 ... S 4 3.18 Å und N 2 ... S 3 3.27 Å; alle Atome an anderen benachbarten Anionen sind mehr als 4 Å von N 2 entfernt. Die Ebene P1, P2, S3, S4 ist um 70° gegen die Koordinationsebene des Platins gekippt, und der Abstand zwischen S3 und S4 beträgt 4.7 Å. (In $[\text{Pd}(\text{S}_2\text{PMe}_2)(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{H}]$ ist die PPOO-Ebene um 26.1° gegen die Metallkoordinationsebene gekippt, und der O—H—O-Abstand beträgt 2.41 Å^[2].)

[*] Prof. Dr. E. A. V. Ebsworth, Dr. T. A. Stephenson, Dr. M. D. Walkinshaw,
D. M. Anderson
Department of Chemistry, University of Edinburgh
Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council (Forschungsstipendium für D.M.A.) und von der Johnson Matthey Ltd. (Leihgabe K₂[PtCl₆]) unterstützt.

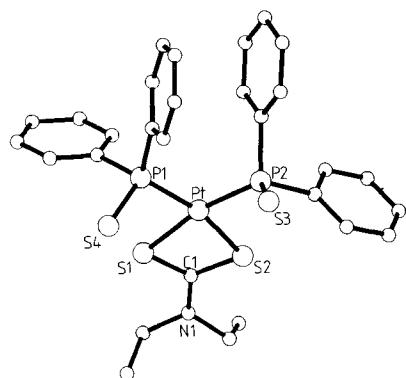


Abb. 1. Struktur des Diethylammonium-Salzes (7a) [4].

In wasserhaltigen Lösungsmitteln entsteht aus (2) und (3) als Hauptprodukt der neutrale, gemischte Chalkogenid-Komplex (8)^[3].

Im Molverhältnis 1:1 reagieren (2) und (3) in siedendem wasserfreiem Ethanol zum zweikernigen Komplex (9), der nach dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 2) die angegebene Struktur hat. Ähnliche Verbindungen mit Platin(II) vom Typ $[\text{Pt}(\text{PR}_3)\text{R}_2\text{PS}]_2$ sind schon früher aus $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ und (3)^[5] oder $[\text{R}_2\text{PS}]_2$ ^[6] synthetisiert worden.

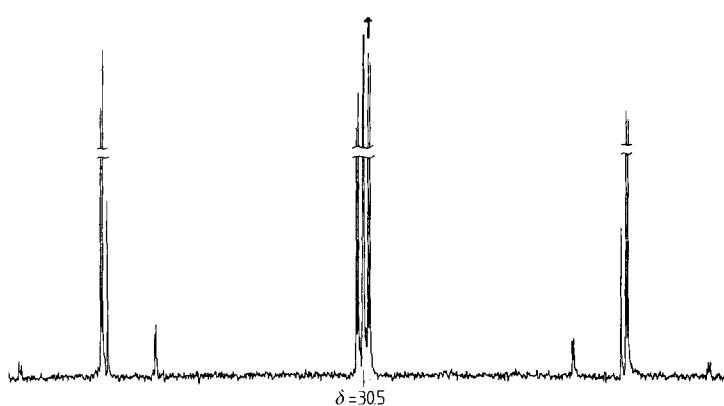


Abb. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (9a) in CDCl_3 bei 301 K. $J_{\text{PP}} = 3656.4$, $J_{\text{PP}} = 80.5$, $J_{\text{PP}} = 13.6$, $J_{\text{PP}} = 940$ Hz.

Die Verbindungen (7), (8) und (9) könnten durch oxidative Addition von (3) an (2), gefolgt von einer reduktiven Eliminierung von $\text{R}_2\text{NCS}_2\text{H}$ – das selbst schnell zu R_2NH und CS_2 zerfällt^[7] – entstanden sein (Schema 1).

Nach vorläufigen Untersuchungen bilden sich analoge Komplexe auch aus (2) und $\text{PF}_2(\text{S})\text{H}$, und die Thioverbindungen (7) und (8) können wie die Verbindungen vom Typ (1) mit Lewis-Säuren und Übergangsmetall-Ionen reagieren.

Eingegangen am 23. Juli 1980 [Z 712]

- [1] Siehe D. M. Roundhill, R. P. Sperline, W. B. Beaulieu, *Coord. Chem. Rev.* 26, 263 (1978), zit. Lit.
- [2] M. C. Cornock, R. O. Gould, C. L. Jones, T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1307.
- [3] Spektroskopische Daten einiger neuer Verbindungen (CDCl_3 , 301 K): (7a), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 27.3$ (t, $J_{\text{PP}} = 3427.3$ Hz); ^1H -NMR: $\delta = 1.05$ (t), 1.52 (t), 3.43 (q), 7.0–8.0 (m), $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz. (8a), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 65.4$ (td, $J_{\text{PP}} = 3774.0$ Hz, $J_{\text{PP}} = 28.0$ Hz), 31.2 (td, $J_{\text{PP}} = 3172.0$ Hz, $J_{\text{PP}} = 28.0$ Hz).
- [4] Raumgruppe $P_{21}2_12_1$, $a = 21.098$ (18), $b = 11.679$ (8), $c = 14.816$ (18) Å, $Z = 4$, $\rho_c = 1.546 \text{ g cm}^{-3}$. Die Struktur wurde für 1480 unabhängige Reflexe (MoK_{α}) mit $1 > 3\sigma(1)$ bis $R = 0.064$ verfeinert. Die Pt-, S- und P-Atome haben aniso-

trope Temperaturfaktoren. Die Benzolringe wurden als planar mit C—C-Abständen von 1.395 Å angenommen.

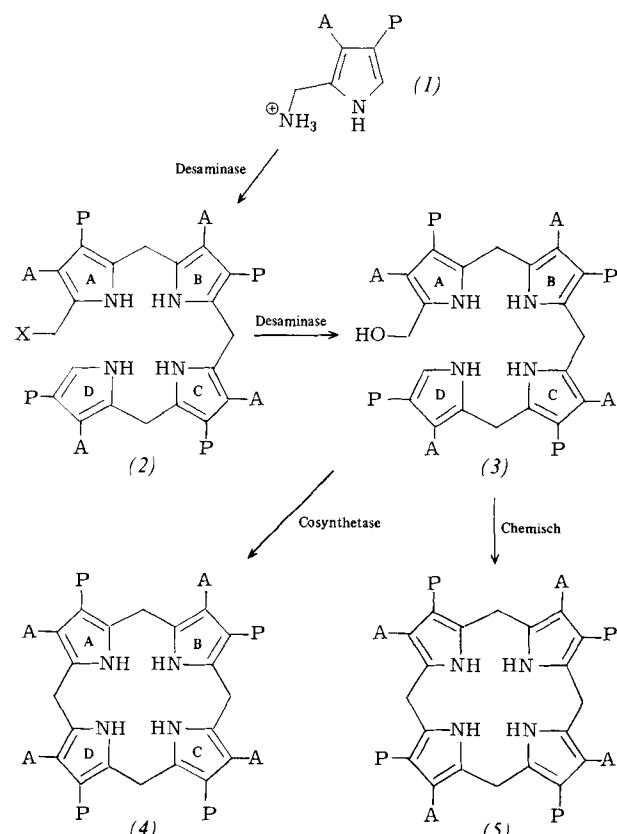
- [5] B. Walther, B. Messbauer, H. Meyer, *Inorg. Chim. Acta* 37, L525 (1979).
- [6] K. P. Wagner, R. W. Hess, P. M. Treichel, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* 14, 1121 (1975).
- [7] E. E. Reid: *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*. Vol. IV. Chemical Publishing, New York 1962, S. 209.

Biosynthese von natürlichen Porphyrinen: Spezifität und Wirkung von Cosynthetase an isomeren Hydroxymethylbilanen^[**]

Von Alan R. Battersby, Christopher J. R. Fookes,
George W. J. Matcham und Pramod S. Pandey^[†]

Professor Hans Herloff Inhoffen
zum 75. Geburtstag gewidmet

Uroporphyrinogen-III (4) ist Vorläufer der natürlichen Porphyrine, Chlorine und Corrine; seine Biosynthese aus Porphobilinogen (1) erfordert die Enzyme Desaminase und Cosynthetase^[1]. Bei der Biosynthese folgt der Bildung eines nicht umgelagerten Tetrapyrrols, des Bilan-Derivats (2)^[3,4], eine einzige *intramolekulare* Umlagerung^[2,3]. Ein enzymatischer Austausch der Amino-Funktion von (2), $X = \text{NH}_3^+$, und von (1) gegen ein anderes Nucleophil [als X in (2) gezeigt] vor der abschließenden Cyclisierung mit Umlagerung wird z. B. in^[3] diskutiert. Wenn nur Desaminase auf Porpho-



Uroporphyrinogen-III

$$A = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}, \quad P = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$$

[†] Prof. Dr. A. R. Battersby, Dr. C. J. R. Fookes, Dr. G. W. J. Matcham, Dr. P. S. Pandey
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, Cambridge, CB2 1EW (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council und von der Roche Products Ltd. unterstützt. Dr. K. Frobel danken wir für die Übersetzung ins Deutsche.