

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, Cäsiumfluorid) 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 Rühren 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. Yoshifujii, G. Clark, T. Barger, 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. Seyferth und D. L. Alleston [*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^[**]

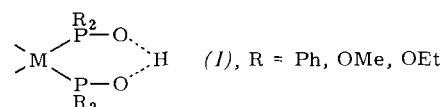
Von David M. Anderson, E. A. V. Ebsworth, T. Anthony Stephenson und Malcolm D. Walkinshaw^[*]

In den letzten Jahren sind viele Übergangsmetallkomplexe, die den sechsgliedrigen Ring (1) enthalten, isoliert wor-

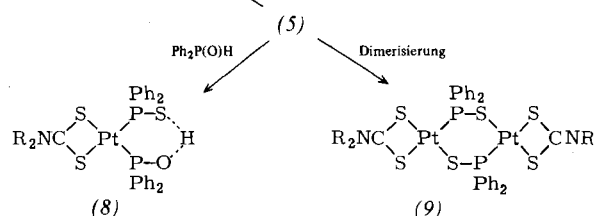
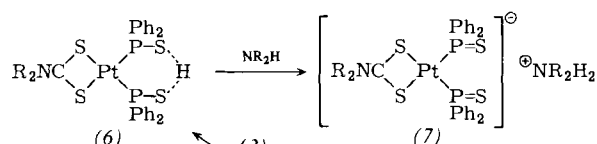
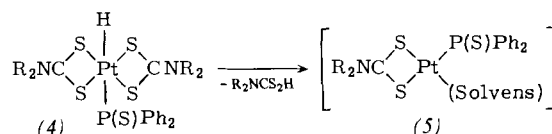
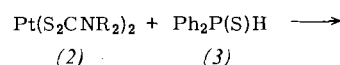
[*] Prof. Dr. E. A. V. Ebsworth, Dr. T. A. Stephenson, Dr. M. D. Walkinshaw, D. M. Anderson
 Department of Chemistry, University of Edinburgh
 Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council (Forschungss stipendium für D.M.A.) und von der Johnson Matthey Ltd. (Leihgabe K₂[PtCl₄]) unterstützt.

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 [Pt(S₂CNR₂)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 Ph₂P(O)H, bei der sich nur [Pt(S₂CNR₂)(Ph₂PO)₂H]^[2] isolieren ließ).



Schema 1. Möglicher Bildungsweg von (7), (8) und (9) aus (2) und (3). (a), R = C₂H₅, (b), R = iC₃H₇.

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 [Pt(S₂CNR₂)(Ph₂PS)₂][−], dies ist durch Elementaranalyse, Leitfähigkeitsmessungen in Methanol und durch ¹H-NMR-sowie ³¹P{¹H}-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 zwei Schwefel- und Phosphoratomen koordiniert. Jedes ⁺NEt₃H₂-Ion befindet sich nahe an einem [Pt(S₂CNEt₂)(Ph₂PS)₂][−]-Ion, wobei folgende lockere Kontakte bestehen: N2...Pt 3.65 Å, N2...S4 3.18 Å und N2...S3 3.27 Å; alle Atome an anderen benachbarten Anionen sind mehr als 4 Å von N2 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 [Pd(S₂PMe₂)(Ph₂PO)₂H] ist die PPOO-Ebene um 26.1° gegen die Metallkoordinations-ebene gekippt, und der O—H—O-Abstand beträgt 2.41 Å^[2].)

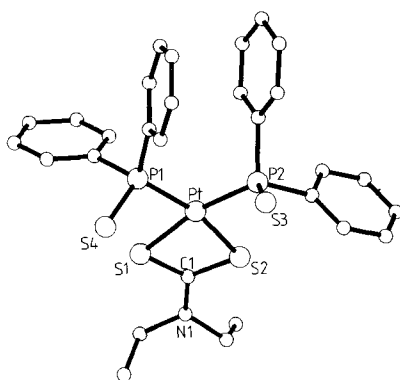


Abb. 1. Struktur des Diethylammonium-Salzes (7a) [4].

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 wasserfreien 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(t) vom Typ $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{R}_2\text{PS}]_2$ sind schon früher aus $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ und (3)^[5] oder $[\text{R}_2\text{PS}]_2$ ^[6] synthetisiert worden.

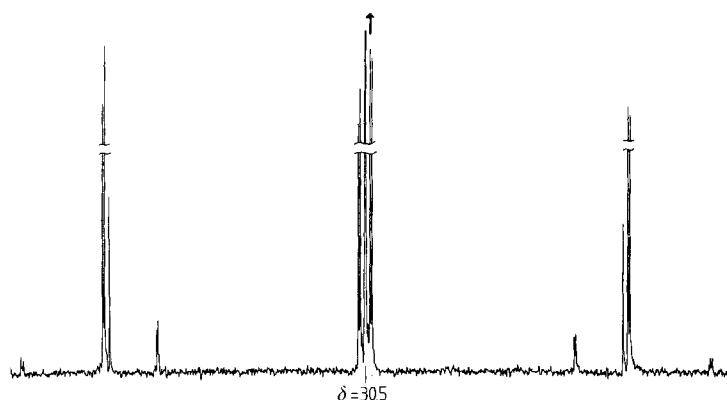


Abb. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (9a) in CDCl_3 bei 301 K. $^1J_{\text{PtP}} = 3656.4$, $^2J_{\text{PtP}} = 80.5$, $^3J_{\text{PP}} = 13.6$, $^3J_{\text{PtP}} = 940$ Hz.

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, $^1J_{\text{PtP}} = 3427.3$ Hz); ^1H -NMR: $\delta = 1.05$ (t), 1.52 (t), 3.43 (q), 7.0–8.0 (m). $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz. (8a), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 65.4$ (td, $^1J_{\text{PtP}} = 3774.0$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 28.0$ Hz), 31.2 (td, $^1J_{\text{PtP}} = 3172.0$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 28.0$ Hz).
 [4] Raumgruppe $\text{P}2_12_1$, $a = 21.098$ (18), $b = 11.679$ (8), $c = 14.816$ (18) Å, $Z = 4$, $\rho_c = 1.546$ g cm $^{-3}$. Die Struktur wurde für 1480 unabhängige Reflexe ($\text{MoK}\alpha$) mit $1 > 3\sigma(I)$ 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.

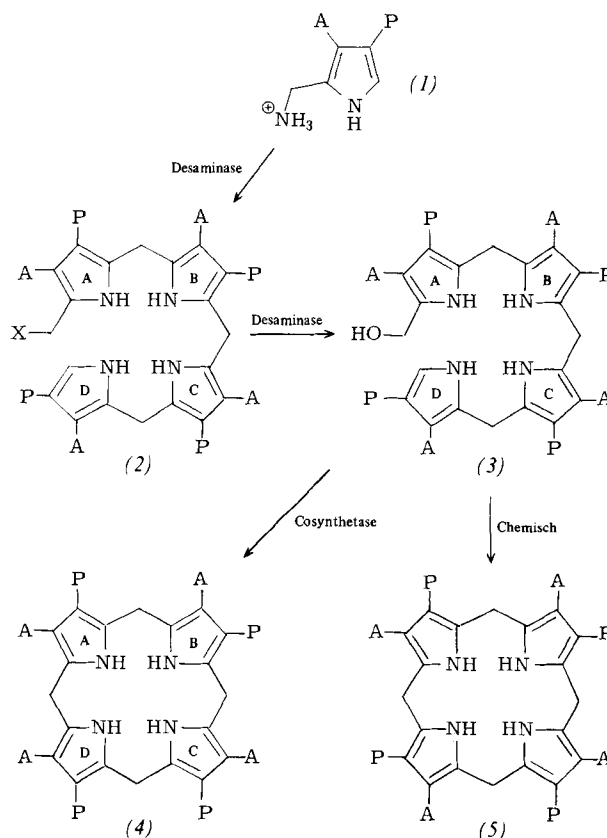
- [5] B. Walther, B. Messbauer, H. Meyer, *Inorg. Chim. Acta* 37, L525 (1979).
 [6] K. P. Wagner, R. W. Hess, P. M. Treichel, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* 14, 1121 (1975).
 [7] E. E. Reid: *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*. Vol. IV. Chemical Publishing, New York 1962, S. 209.

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), $\text{X} = \text{NH}_3^+$, 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

Uroporphyrinogen-I

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