

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

ortho-palladierte Dibenzylsulfide und -sulfoxide aus Palladiumcarboxylaten^[**]

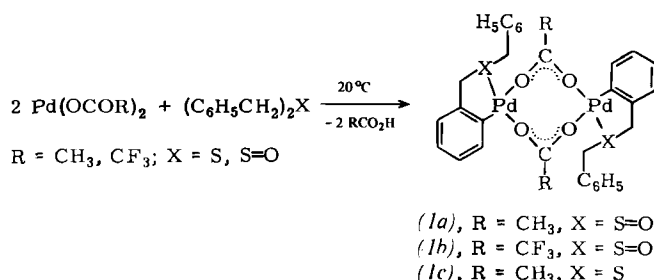
Von Reinhold Rüger, Walter Rittner †, Peter G. Jones, Wilhelm Isenberg und George M. Sheldrick^[*]

Palladium(II) bietet als elektrophiles Reagens viele Möglichkeiten zur Erzeugung von Organometallverbindungen, die in der präparativen organischen Chemie und als Katalysatoren Verwendung finden^[1]. Dafür ist es wünschenswert, die Abhängigkeit der Reaktivität der Pd^{II}-Komplexe von den Liganden zu kennen. ortho-Metallierungen können zum Verständnis dieser Zusammenhänge beitragen^[2].

Während beispielsweise Amine, Phosphane oder Arsane geeigneter Struktur leicht ortho-palladiert werden können, sind Arylthioketone die einzigen Schwefelverbindungen, bei denen dies bisher gelungen ist^[3,4].

Wir konnten jetzt Dibenzylsulfoxid und Dibenzylsulfid durch Umsetzung mit Palladiumcarboxylaten ortho-palladieren.

Diese Reaktionen zeigen die Vorteile sauerstoffkoordinierter Palladium-Komplexe als Metallierungsreagentien^[5]. So entstehen aus Palladium(II)-acetat oder -trifluoracetat und Dibenzylsulfoxid schon bei Raumtemperatur die ortho-metallierten dimeren Komplexe (1a) bzw. (1b) in guter Ausbeute.



[*] Prof. G. M. Sheldrick, Dr. R. Rüger, Dr. W. Rittner, Dr. P. G. Jones, W. Isenberg

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Analog wird (1c) aus Palladium(II)-acetat und Dibenzylsulfid erhalten. Die Strukturen von (1a)–(1c) wurden durch Elementaranalyse, IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie sowie bei (1b) durch eine Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse gesichert (Abb. 1).

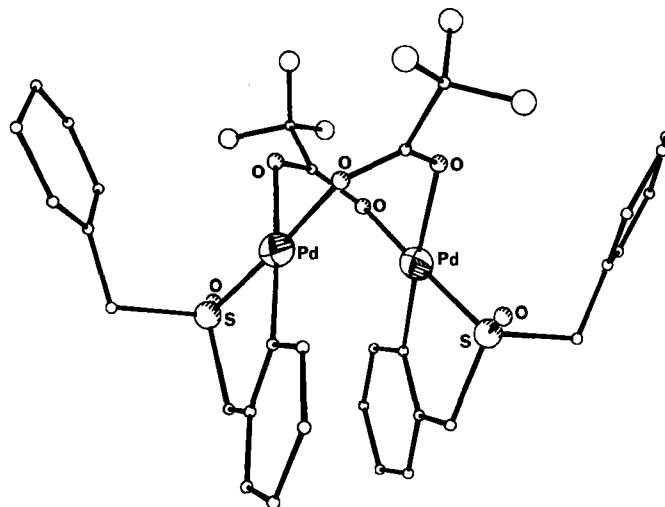


Abb. 1. Molekülstruktur von (1b) im Kristall. Monoklin, C₂/c, a=2105(2), b=1414(1), c=1683(2) pm, β=112.7(1)°, V=4.622 μm³, Z=4, μ=0.9 mm⁻¹ (MoKα). Strukturbestimmung aus Diffraktometerdaten nach Schweratom-Methoden. Verfeinerung (C, F, S und O anisotrop, H isotrop, feste C—H-Bindungslängen) bis R=0.14 für 2087 unabhängige Reflexe mit F>4σ(F). Der hohe R-Wert wird von ungeordnetem Lösungsmittel sowie hoher thermischer Bewegung der CF₃- und Phenyl-Gruppen verursacht.

(1b) kristallisiert als gelbe Prismen aus Dimethoxyethan. Jedes Molekül hat zweifache kristallographische Symmetrie. Das Molekülgerüst enthält zwei quadratisch-planar koordinierte Palladiumatome im Abstand von 289.8(3) pm; die großen Gruppen sind auf Lücke angeordnet. Dibenzylsulfoxid ist über das Schwefel- und das ortho-Kohlenstoffatom am Metall koordiniert; der Pd—C-Abstand (194.5(2.2) pm) entspricht der Summe der kovalenten Radien^[1a]. Der Bindungswinkel des Chelatfünfringes am Metall beträgt 81.9(8)° und ist für dieses Strukturelement typisch^[6]. Der trans-Effekt des σ-gebundenen Kohlenstoffs ist größer als der des Schwefels, so daß die zum Kohlenstoff trans-ständige Pd—O-Bindung etwas länger ist als diejenige trans zum Schwefel. Die beiden Schwefelatome sind Asymmetriezentren. Der Kristall enthält von den vier möglichen Diastereoisomeren nur die R,R- und die S,S-Form zu gleichen Teilen. In diesen Enantiomeren haben die freien Benzylgruppen den größtmöglichen Abstand voneinander.

Bei (1a) deutet das ¹H-NMR-Spektrum darauf hin, daß in Lösung ein Diastereomerenpaar vorliegt. Beim Sulfidkomplex (1c) verläuft die Inversion der Konfiguration am Schwefel und damit die Isomerisierung^[7] so schnell, daß NMR-spektroskopisch keine Diastereoisomere mehr nachgewiesen werden können.

Eingegangen am 22. April 1980 [Z 726 a]

[1] a) P. M. Maitlis: The Organic Chemistry of Palladium. Vol. I und II. Academic Press, New York 1971; b) F. R. Harley: The Chemistry of Platinum and Palladium. Applied Science Publishers, London 1973.

[2] M. I. Bruce, Angew. Chem. 89, 75 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 73 (1977).

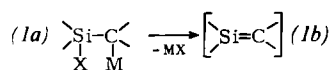
[3] J. Dehand, M. Pfeffer, Coord. Chem. Rev. 18, 327 (1976).

[4] a) R. L. Bennett, M. I. Bruce, I. Matsuda, Aust. J. Chem. 28, 2307 (1975); b) H. Alper, J. Organomet. Chem. 61, C62 (1973); c) B. Bogdanović, C. Krüger,

Ein 2,3,9,10-Tetraaza-1,6,8,12-tetrasiladisp[4.1.4.1]dodeca-3,10-dien durch Dimerisierung eines Heterocyclus mit exocyclischer Si=C-Doppelbindung^[**]

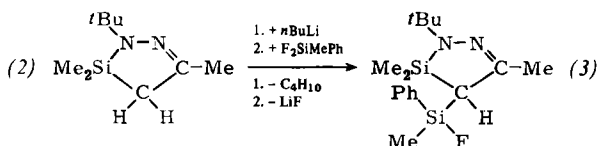
Von William Clegg, Uwe Klingebiel, Sabine Pohlmann, George M. Sheldrick und Peter Werner^[*]

Silaethene lassen sich in Lösung durch Eliminierungsreaktionen vom Typ (1a) → (1b) erzeugen und als [2+2]-Cycloaddukte nachweisen^[1].

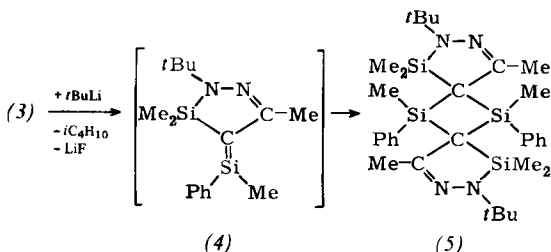


X = elektronegativer Substituent, M = Alkalimetall

Wir erhielten jetzt einen weiteren Verbindungstyp mit dem Strukturelement (1b), und zwar durch Lithiierung der aciden Methylengruppe des 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentens (2)^[2] mit *n*-Butyllithium, nachfolgende Reaktion mit Difluor(methyl)phenylsilan zu (3), dessen Lithiierung und anschließende LiF-Abspaltung.



Bei der Umsetzung fluorsubstituierter 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentene mit Organolithium-Verbindungen werden [2+2]-Cycloaddukte eines intermediären 1,2-Diaza-3-sila-3,5-cyclopentadiens erhalten^[3a]. (3) reagiert dagegen mit *tert*-Butyllithium zum Spirocyclus (5). In Analogie zur Bildung ähnlicher Cycloaddukte^[3] sollte (5) über das Silandiyl-diaza-silacyclopenten (4) entstanden sein.

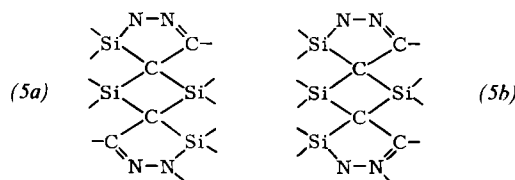


Hinweise auf die Existenz von (4) ergaben die Elektronenstoßionisations(EI)- und Feldionisations(FI)-Massenspektren von (5)^[3a]. Neben der Molekül-Massenlinie tritt die Massenslinie von (4) auf.

[*] Prof. G. M. Sheldrick, Dr. W. Clegg, Priv.-Doz. Dr. U. Klingebiel, S. Pohlmann, P. Werner
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Nur durch eine Kristallstrukturuntersuchung ließ sich klären, ob das Dimer die Struktur (5a) oder (5b) hat, und wie die Substituenten am Vierring angeordnet sind (Abb. 1). Die beiden Doppelbindungen sind wie in (5a) *trans*-, die Phenyl-



gruppen an den mittleren Si-Atomen jedoch *cis*-ständig. Der mittlere Ring ist nicht planar (der Winkel zwischen den zwei Si₂C-Ebenen beträgt 22.3°). In den beiden SiN₂C₂-Ringen befindet sich das Si-Atom 0.63 bzw. 0.52 Å oberhalb der Ebene der anderen vier Atome.

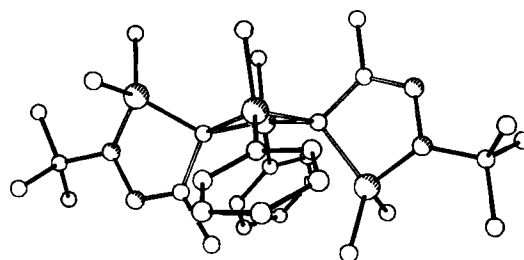


Abb. 1. Molekülstruktur von (5) im Kristall; Si- und N-Atome schraffiert, H-Atome weggelassen. Monoklin, P2₁/n, *a* = 11.101(2), *b* = 11.442(2), *c* = 27.806(6) Å, β = 97.56(2)°, *Z* = 4. Strukturbestimmung aus Diffraktometerdaten nach direkten Methoden. Verfeinerung (Si, N und C anisotrop, H isotrop, feste C—H-Bindungslängen) bis *R* = 0.051 für 3962 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*).

Arbeitsvorschrift

(3): 0.1 mol (2)^[2b] in 100 cm³ Tetrahydrofuran (THF) werden mit 0.1 mol *n*BuLi (15proz. Lösung in Hexan) versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt; abgespaltenes Butan kondensiert in einer Kühlfalle. Anschließend wird die Lösung zu 0.1 mol Difluor(methyl)phenylsilan in 100 cm³ THF getropft. (3) wird nach Abziehen der Lösungsmittel durch Destillation über eine 30 cm-Vigreux-Kolonne gereinigt; Ausbeute 74%, *K_p* = 112 °C/0.01 Torr. Eine Trennung der NMR-spektroskopisch gefundenen Diastereoisomere gelang nicht^[4].

(5): 0.1 mol (3) werden in 50 cm³ Petrolether mit 0.1 mol *t*BuLi (15proz. Lösung in Pentan) versetzt. Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluß wird (5) vom Lösungsmittel und LiF getrennt und aus Hexan umkristallisiert; Ausbeute 28%, *F_p* = 197 °C^[5].

Eingegangen am 10. April 1980 [Z 726b]

[1] N. Wiberg, G. Preiner, Angew. Chem. 89, 343 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 328 (1977).

[2] a) U. Klingebiel, P. Werner, Liebigs Ann. Chem. 1979, 457; J. Organomet. Chem. 178, 409 (1979); b) U. Klingebiel, S. Pohlmann, P. Werner, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[3] a) W. Clegg, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, P. Werner, Angew. Chem. 93, 391 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 4 (1981); b) G. Märkl, P. Hofmeister, *ibid.* 91, 863 (1979) bzw. 18, 789 (1979).

[4] (3): MS (70 eV): *m/e* = 322 (*M*⁺, 18%); ¹H-NMR (30proz. in C₆H₆, TMS int.): δ = 0.07 (SiMe₂), 0.14 (SiMe), 0.29 (SiMe), 0.40 (FSiMe, *J_{HF}* = 7.1 Hz), 0.41 (FSiMe, *J_{HF}* = 7.6 Hz, *J_{HH}* = 0.4 Hz), 1.26 (*t*Bu), 1.28 (*t*Bu), 1.67 (CH), 1.88 (CMe), 2.04 (CMe); ¹⁹F-NMR (30proz. in CH₂Cl₂, C₆F₆ int.): δ = 8.3, 9.4.

[5] (5): MS (70 eV): *m/e* = 604 (*M*⁺, 72%), 302 (1/2 *M*⁺, 48), 287 (1/2 *M*⁺ - CH₃, 100); ¹H-NMR (30proz. Lösung in C₆H₆, TMS int.): δ = 0.06, 0.12 (SiMe₂), 0.37, 0.55 (SiMe), 1.43, 1.48 (*t*Bu), 2.22, 2.30 (CMe).