

heit (254 pm)^[6] überein. In Komplexen mit Metall-Schwe-fel-Mehr-fachbindungen sind die Metall-S-Abstände we-sentlich kürzer^[10]. Wie früher vorgeschlagen^[11] ist der Tri-fluorohydroxoborat-Ligand im Kristall aus **2** und **5** über das O-Atom an das Rhenium gebunden; zwischen der OH-Gruppe und dem „freien“ BF_4^- -Ion lassen sich Wasser-stoffbrücken $\text{F}_3\text{B}-\text{F}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{BF}_3$ (F-O 267 pm) erken-nen.

Arbeitsvorschrift

Alle Reaktionen wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. **1** wurde unmittelbar vor der Umsetzung aus $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ und HBF_4 (54proz. in Diethylether) dargestellt [12]. Die Alkalimetallchalcogenide wurden mehrere Stunden im Hochvakuum bei etwa 40–50°C getrocknet. – **2**: 0.29 mmol (120 mg) **1** und 0.15 mmol (12 mg) Na_2S werden in 3 mL CH_2Cl_2 suspendiert und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Rückstand wird ab-zentrifugiert, mit 2 mL CH_2Cl_2 gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Im IR-Spektrum des Produktgemisches dürfen keine Banden des koordinierten BF_4^- -Ions mehr auftreten. Sodann wird der Rückstand zweimal mit je 3 mL Nitromethan extrahiert. **2** wird durch Eintropfen der intensiv rotviolett Lösung in 20 mL Et_2O gefällt und 4–5 h im Hochvakuum bei 30–40°C getrocknet; Ausbeute 60 mg (55%). – **3** und **4** werden analog hergestellt. Eigenschaften von **2**–**4**: stabil an Luft, Zersetzung ab ca. 120°C unter Brau-färbung; **2** rotviolett; **3** blauviolett; **4** rot.

Eingegangen am 2. Dezember 1985,
ergänzte Fassung am 15. Januar 1986 [Z 1562]

- [1] K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3830, zit. Lit.
- [2] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711.
- [3] C. Kowala, J. M. Swan, *Aust. J. Chem.* **19** (1966) 547.
- [4] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, M. L. Ziegler, T. Zahn, *J. Organomet. Chem.* **295** (1985) 175.
- [5] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, C. Hecht, *J. Organomet. Chem.* **290** (1985) 53.
- [6] E. Röttger, V. Küllmer, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1216.
- [7] Vgl. beispielsweise H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **87** (1975) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 322; M. D. Curtis, W. M. Butler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 998.
- [8] M. Herberhold, D. Reiner, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 59; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 10.
- [9] O. Scheidsteger, G. Huttner, K. Dehnicke, J. Pebler, *Angew. Chem.* **97** (1985) 434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 428.
- [10] T. J. Greenough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, J. Trotter, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 3543; A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögg, *Angew. Chem.* **93** (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 934.
- [11] K. Raab, B. Olgemöller, K. Schloter, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **214** (1981) 81.
- [12] K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3169.
- [13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51755, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

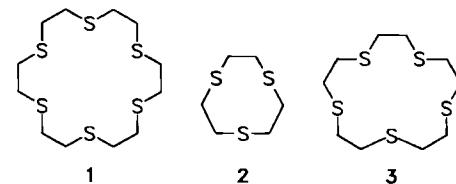
Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe mit 1,4,7,10,13,16-Hexathiacyclooctadecan**

Von Alexander J. Blake, Robert O. Gould, Aidan J. Lavery und Martin Schröder*

Während die Koordinationschemie von Metallionen der ersten Übergangsreihe mit makrocyclischen Liganden in den letzten 20 Jahren sehr ausführlich untersucht wurde^[1], steckt die entsprechende Chemie der Metalle der 2. und 3. Übergangsreihe mit makrocyclischen, nicht porphyrinoiden Liganden noch in den Anfängen. Bei Arbeiten über

die Synthese von Metallkomplexen der Platinmetalle mit makrocyclischen Liganden haben wir die Komplexierung von d^8 -Metallionen mit den bekannten Polythio-Liganden **1** und **2** untersucht.

Kronenether mit Sauerstoff als Donor und verwandte Ionophore können Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen oft hochselektiv binden; die entsprechenden Polythia-Systeme scheinen dagegen Übergangsmetall-Ionen besser zu komplexieren. So wurden homoleptische oktaedrische Komplexe des Typs $[\text{M}(1)]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Co}^{II}$, Ni^{II})^[2] und $[\text{M}(2)]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Co}^{II}$, Ni^{II} , Cu^{II})^[3] sowie die tetraedrischen und trigonal-bipyramidalen Spezies $[\text{Cu}(3)]^{\pm}$ und $[\text{Cu}(3)]^{2\pm}$ ^[4] be-



schrieben. Wir stellten kürzlich das zweikernige Kupfer(I)-Addukt $[\text{Cu}_2(1)(\text{NCCH}_3)_2]^{2\pm}$ her, in welchem **1** facial über je drei Schwefel-Donoratome an die beiden tetraedrischen Kupfer(I)-Einheiten koordiniert ist. Es war unser Ziel, weitere neue Koordinationsformen für den potentiell sechszähnigen Liganden **1** zu realisieren. Im Folgenden beschreiben wir Synthese und Kristallstruktur der quadratisch-planaren Komplexe $[\text{M}(1)]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Pd}^{II}$, Pt^{II}). Unter den wenigen Komplexen der Platinmetalle mit Thioethern^[1,6,7] sind dies die ersten Beispiele für eine Komple-xierung mit **1**.

1,4,7,10,13,16-Hexathiacyclooctadecan (Hexathia[18]kro-ne-6) **1**^[2a], das wir aus der Mutterlauge bei der Herstellung von **2**^[3] erhielten^[8], wurde 4 h mit einem Äquivalent PdCl_2 oder PtCl_2 in Dichlormethan/Acetonitril (1:3 v/v) zum Sieden erhitzt. Die gelbe Lösung wird filtriert, und nach Zugabe von NaBPh_4 scheiden sich gelbbraune Kristalle von $[\text{M}(1)](\text{BPh}_4)_2$ ab. Die Ausbeuten betragen bis zu 70%. Zur Klärung der Koordinationsverhältnisse und der Ste-reochemie wurden die Komplexe röntgenographisch un-tersucht^[9].

In den beiden isomorphen Kationen $[\text{Pd}(1)]^{2+}$ und $[\text{Pt}(1)]^{2+}$ nimmt der Makrocyclus eine S-förmige, doppelte Boot-Konformation ein (Abb. 1). Das Metallion liegt im Inversionszentrum und ist quadratisch-planar an die vier Schwefel-Donoratome $\text{S}4$, $\text{S}7$, $\text{S}4'$ und $\text{S}7'$ gebunden. Die

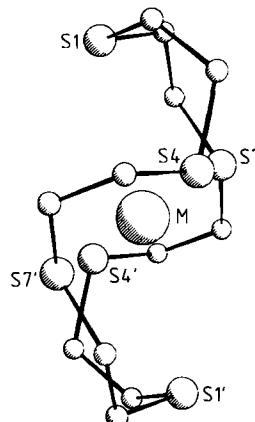


Abb. 1. Struktur des Kations $[\text{M}(1)]^{2+}$ im $[\text{M}(1)](\text{BPh}_4)_2$ -Kristall, $\text{M} = \text{Pd}$ oder Pt . Wichtigste Winkel [$^\circ$]: $\text{M} = \text{Pd}$: $\text{S}1\text{-Pd-S}4$ 75.06(5), $\text{S}1\text{-Pd-S}7$ 103.88(5), $\text{S}4\text{-Pd-S}7$ 86.24(5); $\text{M} = \text{Pt}$: $\text{S}1\text{-Pt-S}4$ 74.16(8), $\text{S}1\text{-Pt-S}7$ 104.78(8), $\text{S}4\text{-Pt-S}7$ 86.76(9).

[*] Dr. A. J. Blake, Dr. R. O. Gould, Dr. A. J. Lavery, Dr. M. Schröder
Department of Chemistry, University of Edinburgh
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council in the United Kingdom gefördert (A. J. L.). Der Firma Johnson-Matthey PLC danken wir für eine Platin-Leihgabe.

unterschiedlichen Ionenradien von Pd^{II} und Pt^{II} ^[7, 10] spiegeln sich in den M-S-Bindungslängen wider: Pd-S : 2.3114(14), 2.3067(15) Å und Pt-S : 2.2980(25), 2.2948(24) Å. Die Wechselwirkung zwischen den übrigen Schwefel-Donoratomen S1 und S1' und dem Metallzentrum M^{II} ist nur schwach, wie die großen Abstände beweisen: Pd-S 3.2730(17) Å und Pt-S 3.380(3) Å. Interessanterweise weichen in diesen Komplexen die Winkel S-M-S deutlich von 90° ab, während sie in den entsprechenden (nahezu) oktaedrischen Ni^{II} - und Co^{II} -Verbindungen fast 90° betragen^[2].

Diese Ergebnisse bestätigen, daß der koordinativ ambivalente Hexathia-Makrocyclus **1** quadratisch-planar koordiniert sein kann, wenn er an ein großes d⁸-Metallzentrum gebunden ist. Es liegt nahe, daß auch die Koordination von **2** an solche Metallionen zu quadratisch-planaren Komplexen des Typs $[\text{M}(\text{2})_2]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Pd}^{II}$, Pt^{II}) und $[\text{M}(\text{2})_2]^{+}$ ($\text{M} = \text{Rh}^I$, Ir^I) mit schwachen axialen Metall-Schwefel-Wechselwirkungen führen könnte^[11].

Eingegangen am 28. Oktober,
veränderte Fassung am 10. Dezember 1985 [Z 1510]

- [1] G. A. Melson (Hrsg.): *Coordination Chemistry of Macroyclic Compounds*, Plenum Press, New York 1979.
- [2] a) D. S. C. Black, I. A. McLean, *Tetrahedron Lett.* 1969, 3961; b) *Aust. J. Chem.* 24 (1971) 1401; E. J. Hints, J. R. Hartman, S. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3739; J. R. Hartman, E. J. Hints, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 386.
- [3] W. N. Setzer, C. A. Ogle, G. S. Wilson, R. S. Glass, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 266.
- [4] P. W. R. Corfield, C. Ceccarelli, M. D. Glick, I. W.-Y. Moy, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2399.
- [5] R. O. Gould, A. J. Lavery, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1492.
- [6] Zum Beispiel Koordination von S_2P_2 an Pt^{II} : E. P. Kyba, C. N. Clubb, S. B. Larson, V. J. Schueler, R. E. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2141.
- [7] S. G. Murray, F. R. Hartley, *Chem. Rev.* 81 (1981) 365.
- [8] Herstellung von **2** [3] und **1**: Eine Lösung von Bis(2-mercaptoproethyl)sulfid (17.5 g, 0.114 mol) und Benzyltrimethylammoniummethoxid (200 mL einer 40proz. Lösung in Methanol, Fa. Aldrich) in 250 mL Methanol sowie eine Lösung von 1,2-Dichlorethan (11.3 g, 0.114 mol) in 450 mL Methanol werden unter Rühren und unter N_2 gleichzeitig in 4 h in 300 mL siedendem Methanol getropft. Anschließend erhitzt man 1 h unter Rückfluß und kühl ab. Das ausgefallene Benzyltrimethylammoniumchlorid wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Die vereinigten Methanol-Lösungen werden im Vakuum vom Solvens befreit; der Rückstand wird mit Diethylether extrahiert (3 × 100 mL). Die etherische Lösung von **2** wird zur Trockne eingedampft. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt über Säulenchromatographie an Silicagel (60–120 mesh), Laufmittel: Hexan/Ethylacetat (9:1, v/v). **2** kann aus Dichlormethan/Ethanol (4:1, v/v) umkristallisiert werden. Typische Ausbeute: 1.0 g (2.4%); $\text{Fp} = 84^\circ\text{C}$. – Das 2+2-Kondensationsprodukt **1** wird aus dem Rückstand der Etherextraktion mit heißem Dichlormethan (3 × 200 mL) herausgelöst. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird **1** aus Dichlormethan/Diethylether (4:1, v/v) umkristallisiert. Ausbeute: 6.5 g (32%); $\text{MS: } m/z$ 360 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): $\delta = 2.81$ (s, CH_2); ^1IR (KBr): $\nu = 2900, 1415, 1298, 1192, 1145, 840, 712, 681, 659, 660 \text{ cm}^{-1}$.
- [9] $[\text{Pd}(\text{1})]\text{[BPh}_4\text{]}_2$, monoklin, P_2_1/c ; $a = 12.913(4)$, $b = 12.092(4)$, $c = 17.436(7)$ Å, $\beta = 108.496(22)^\circ$; $V = 2582 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.422 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$; 4598 gemessene Reflexe (bis $\theta = 25^\circ$), Verfeinerung: 3602 Reflexe mit $F \geq 3.0 \sigma(F)$; $R = 0.0541$, $R_w = 0.0567$ (158 Parameter); $[\text{Pt}(\text{1})]\text{[BPh}_4\text{]}_2$, monoklin, P_2_1/c ; $a = 12.982(9)$, $b = 12.063(8)$, $c = 17.487(15)$ Å, $\beta = 108.46(5)^\circ$; $V = 2598 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.527 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$; 3306 gemessene Reflexe (bis $\theta = 22^\circ$). Verfeinerung: 2340 Reflexe mit $F \geq 2.5 \sigma(F)$; $R = 0.0395$, $R_w = 0.0429$ (158 Parameter). – Bei $[\text{Pt}(\text{1})]\text{[BPh}_4\text{]}_2$ sind die Reflexe $k+1=2n$ stark verglichen mit $k+1=2n+1$, das heißt, das Metallatom befindet sich auf einer speziellen Lage. Zur Strukturlösung diente das DIRIF-System [12]. Da beide Komplexe isostrukturell sind, war es möglich, die bereits verfeinerten Werte der Pt-Struktur als Anfangskoordinaten für die Verfeinerung der Pd-Struktur einzusetzen. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet und während der Verfeinerung konstant gehalten [13]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 11 W (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [10] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press 1984, S. 1497; R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751.
- [11] Analoge Pt^{II} -Komplexe mit dreizähnigen N-Donor-Makrocyclen siehe K. Wieghardt, M. Köppen, W. Swiridoff, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1869.
- [12] P. T. Beurskens, W. P. Bosman, H. M. Doesbury, T. E. M. van den Hark, P. A. J. Prick, J. H. Noordik, G. Beurskens, R. O. Gould, V. Parthasarathy: *D.I.R.D.I.F., Applications of Direct Methods to Difference Structure Factors*, University of Nijmegen 1983.
- [13] G. M. Sheldrick: *SHELX76. Program for Crystal Structure Refinement*, University of Cambridge 1976.

Synthese und Struktur des Co_3Ti_2 -Komplexes

$[\mu_3\text{-}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiOC}]_2\text{[}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}_3\text{]}$; CO-Reduktion unter Nutzung zweier verschiedener Metallzentren

Von Sandro Gambarotta, Sergio Stella, Carlo Floriani*, Angiola Chiesi-Villa und Carlo Guastini

Die Triebkraft der CO-Reduktion durch frühe Übergangsmetalle ist die Bildung einer Metall-Sauerstoff-Bindung. Beispielsweise wird CO mit ZrH-Komplexen zu Methanol, Formaldehyd und C_2 -Verbindungen reduziert^[1]. Eine reduktive Kupplung von CO findet bei der Umsetzung von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_2]$ mit $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrN}_2\text{L}_2]$ statt^[2].

Andere Carbonylmetallverbindungen reagieren mit Metallkomplexen, deren Zentralatom eine hohe Sauerstoffaffinität hat und in einem niedrigen Oxidationszustand ist, unter Elektronenübertragung vom sauerstoffaffinen Metallzentrum zum Metallatom des Carbonylkomplexes; dabei wird die Acidität des sauerstoffaffinen Metallzentrums erhöht, was den Angriff des Carbonylsauerstoffatoms erleichtert^[3]. Auf diese Weise wurden zum Beispiel die beiden Dimetallverbindungen $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Yb}-\text{OC}-\text{Co}(\text{CO})_3]$ ^[4] und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{thf})\text{Ti}-\text{OC}-\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]$ ^[5] erhalten. Diese Reaktionen sind keine echten CO-Reduktionen, denn es entsteht lediglich das Fragment $\geq\text{C}-\text{O}-\text{M}$ ($\text{M} = \text{frühes Übergangsmetall}$); weitere Beispiele sind die Umsetzungen von $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{V}]$ ^[6] und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$ ^[7] mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, wobei die Komplexe $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}-\text{M}]$ resultieren. Ist $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$, so sind entsprechende Cyclopentadienyl-Derivate schon länger bekannt, doch wurden sie durch Metathese von $[(\text{CO})_9\text{CoLiS}_n]$ mit $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}_2]$ oder durch Reaktion von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}_2]$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ hergestellt^[8].

Wir berichten hier über die Reduktion eines CO- zu einem $\geq\text{C}-\text{O}-$ -Liganden; dabei fungiert ein Ti^{II} -Komplex als Einelektronen-Reduktionsmittel: Wird eine äquimolare Lösung des Titankomplexes **1** und des Cobaltkomplexes **2**^[9] einige Minuten in Toluol auf 50°C erwärmt und dann einen Tag bei Raumtemperatur aufbewahrt, kristallisiert direkt der luftempfindliche Co_3Ti_2 -Komplex **3** (Ausbeute ca. 55%).

[*] Prof. Dr. C. Floriani [*], Dr. S. Gambarotta, S. Stella
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale,
Università di Pisa
I-56100 Pisa (Italien)

Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Guastini
Istituto di Strutturistica Chimica, Centro di Studio
per la Strutturistica Diffrattometrica del CNR,
Università di Parma
I-43100 Parma (Italien)

[+] Neue Adresse:
Chemistry Department, Columbia University
Havemeyer Hall Box 307, New York, NY 10027 (USA)