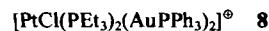


NMR-Spektrum<sup>[6]</sup> mit zwei Signalen für zwei nicht-äquivalente Platinatome. Die Kopplungskonstante  $^1J(\text{PtPt})$  ist mit 10334 Hz größer als im Edukt **1** (8145 Hz<sup>[10]</sup>). In A-frame-Clustern findet man niedrigere  $^1J(\text{PtPt})$ -Werte:  $6980 \pm 50$  Hz für **2a** und  $6200 \pm 100$  Hz für **3a**.

Einige Digold-Reagentien verhalten sich sowohl wie Gold- als auch wie Kupfer/Silber-Reagentien. So führt die Reaktion von **7** ( $n=1, 2$ ) mit zwei Äquivalenten **1** zu **2b** bzw. **2c** und  $[\text{Pt}_2\text{Cl}(\text{NO}_3)(\mu-\text{dppm})_2]$ . Das erste Goldatom addiert sich an die Pt-Pt-Bindung, während das zweite einen Chlorid-Liganden aus einem zweiten Molekül **1** abstrahiert. Wir nehmen an, daß sterische Gründe die erwartete Bildung eines verbrückten Bis(A-frame-Komplexes) verhindern.



Aus Abbildung 1 geht hervor, daß das AuI-Fragment in **3d** die Pt<sub>2</sub>-Einheit symmetrisch zu einem dreieckigen Pt<sub>2</sub>Au-Cluster verbrückt. Die Abstände PtAu [2.656(2) und 2.661(2) Å] und PtPt [2.837(1) Å] sprechen für bindende Wechselwirkungen. Die Cluster **2** und **3** enthalten daher eine Gruppe mit 3z-2e-Bindungen, in der die Platinatome jeweils eine 16e- und das Goldatom eine 14e-Konfiguration haben. Diese Komplexe sind die ersten Beispiele für Pt<sub>2</sub>Au-Cluster mit 42 Elektronen. Der einzige andere bisher bekannte dreikernige Pt-Au-Cluster ist der 40e-Komplex **8**<sup>[11]</sup>.



Unsere Ergebnisse machen deutlich, daß innerhalb der Münzmetalle Gold am besten zur Bildung von Heterometallbindungen PtM (M = Cu, Ag, Au) befähigt ist.

Eingegangen am 1. September,  
veränderte Fassung am 13. Oktober 1986 [Z 1913]

- [1] R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* 1982, 99, zit. Lit.
- [2] a) H. Schmidbaur, C. Hartmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 575; b) H. Schmidbaur, T. Pollok, R. Herr, F. E. Wagner, R. Bau, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* 5 (1986) 566; c) H. H. Murray, J. P. Fackler, Jr., A. M. Mazany, *ibid.* 3 (1984) 1310; d) S. L. Schiavo, G. Bruno, P. Piraino, F. Faraone, *ibid.* 5 (1986) 566; e) W. A. Herrmann, W. Kalcher, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3861; f) R. Uson, A. Laguna, *Coord. Chem. Rev.* 70 (1986) 1.
- [3] Y. Yamamoto, K. Takahashi, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2458.
- [4] K. A. Azam, A. A. Frew, B. R. Lloyd, Lj. Manojlović-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, *Organometallics* 4 (1985) 1400.
- [5] M. C. Grossel, R. P. Moulding, K. R. Seddon, *Inorg. Chim. Acta* 64 (1975) L275.
- [6] **2a**: gelbe Nadeln,  $F_p = 182-220^\circ\text{C}$  (Zers.); NMR-Spektren in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $^1\text{H}$ :  $\delta = 3.56$  [m, 2H,  $^2J(\text{H}^a\text{H}^b) = 14$ ,  $^2J(\text{PH}) = 5$ ,  $^3J(\text{PtH}) = 20$  Hz;  $2 \times \text{CH}^a\text{H}^b$ ], 5.02 [m, 2H,  $^2J(\text{H}^a\text{H}^b) = 14$ ,  $^3J(\text{PtH}) = 112$  Hz;  $2 \times \text{CH}^a\text{H}^b$ ];  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 8.3$  [ $^1J(\text{PtP}) = 2400$ ,  $^3J(\text{PtP}) = -100$ ,  $^2J(\text{PP}) = 62$ ,  $^4J(\text{PP}) = 26$  Hz; P von dppm], 36.5 [ $^2J(\text{PtP}) = 600$  Hz;  $\text{PPh}_3$ ]. **3a**: rote Plättchen,  $F_p = 235-245^\circ\text{C}$ ; NMR-Spektren in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $^1\text{H}$ :  $\delta = 4.10$  [m, 2H,  $^2J(\text{H}^a\text{H}^b) = 14$ ,  $^2J(\text{PH}) = 5$ ,  $^3J(\text{PtH}) = 20$  Hz;  $2 \times \text{CH}^a\text{H}^b$ ], 4.69 [m, 2H,  $^2J(\text{H}^a\text{H}^b) = 14$ ,  $^2J(\text{PH}) = 2$ ,  $^3J(\text{PtH}) = 112$  Hz;  $2 \times \text{CH}^a\text{H}^b$ ];  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 9.1$  [ $^1J(\text{PtP}) = 2410$ ,  $^3J(\text{PtP}) = -78$ ,  $^2J(\text{PP}) = 59$ ,  $^4J(\text{PP}) = 25$  Hz; P von dppm]. **3b**: NMR-Spektren in  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $^1\text{H}$ :  $\delta = 0.89$  [s, 18H;  $2 \times \text{rBuCCP}$ ], 1.69 [s, 9H;  $\text{rBuCCAu}$ ], 4.93 [m, 2H,  $^2J(\text{H}^a\text{H}^b) = 13$ ,  $^2J(\text{PH}) = 5$  Hz;  $2 \times \text{CH}^a\text{H}^b$ ], 5.26 [m, 2H,  $^2J(\text{H}^a\text{H}^b) = 13$ ,  $^2J(\text{PH}) = 2$ ,  $^3J(\text{PtH}) = 9$  Hz;  $2 \times \text{CH}^a\text{H}^b$ ];  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 8.71$  [ $^1J(\text{PtP}) = 2556$ ,  $^3J(\text{PtP}) = -45$ ,  $^2J(\text{PP}) = 69$ ,  $^4J(\text{PP}) = 25$  Hz; P von dppm]. **3d**: NMR-Spektren in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $^1\text{H}$ :  $\delta = 0.58$  [s, 18H;  $2 \times \text{rBuCCP}$ ], 4.62 [m, 2H,  $^2J(\text{H}^a\text{H}^b) = 13$ ,  $^2J(\text{PH}) = 6$  Hz;  $2 \times \text{CH}^a\text{H}^b$ ], 5.48 [m, 2H,  $^2J(\text{H}^a\text{H}^b) = 13$ ,  $^2J(\text{PH}) = 2$ ,  $^3J(\text{PtH}) = 90$  Hz;  $2 \times \text{CH}^a\text{H}^b$ ];  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 8.90$  [ $^1J(\text{PtP}) = 2509$ ,  $^3J(\text{PtP}) = -18$ ,  $^2J(\text{PP}) = 64$ ,  $^4J(\text{PP}) = 25$  Hz; P von dppm]. **6**: orange Prismen,  $F_p = 195-240^\circ\text{C}$  (Zers.); NMR-Spektren in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-70^\circ\text{C}$ :  $^{31}\text{P}$ :  $\delta = 11.9$  [m,  $^1J(\text{PtP}) = 2860$  Hz; P $^{\circ}$ ],  $-4.3$  [m,  $^1J(\text{PtP}) = 2760$  Hz; P $^{\circ}$ ];  $^{195}\text{Pt}$  ( $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  als Standard):  $\delta = 652.9$  [m,  $^1J(\text{PtP}) = 2270$ ,  $^2J(\text{PtP}) = 105$ ,

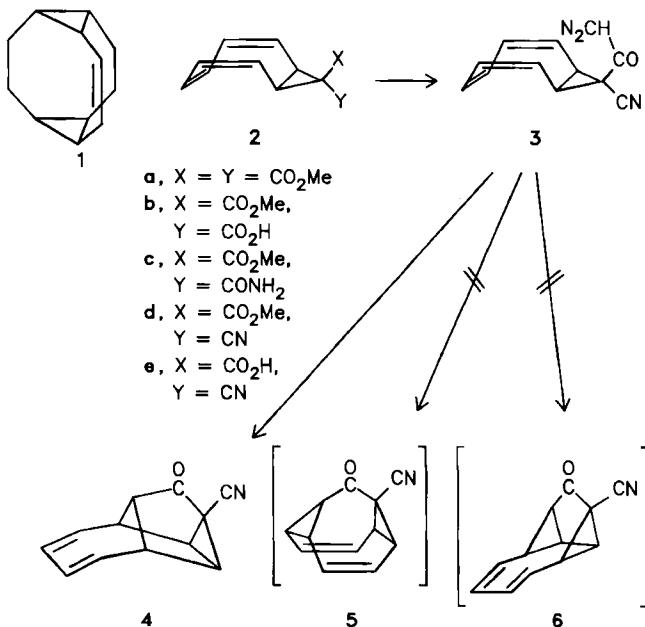
$^1J(\text{PtPt}) = 10334$  Hz; Pt $^{\circ}$ ], 314.5 [m,  $^1J(\text{PtP}) = 2860$ ,  $^2J(\text{PtP}) = 153$ ,  $^1J(\text{PtPt}) = 10334$  Hz; Pt $^{\circ}$ ]. Befriedigende Elementaranalysen aller neuen Komplexe **2**, **3** und **6**.

- [7] M. C. Grossel, M. P. Brown, C. D. Nelson, A. Yavari, E. Kallas, R. P. Moulding, K. R. Seddon, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) C 13.
- [8] G. E. Coates, C. Parkin, *J. Chem. Soc.* 1962, 3220.
- [9] Orthorhombisch, Raumgruppe  $Pna_2_1$  (Nr. 33),  $a = 29.053(4)$ ,  $b = 16.131(3)$ ,  $c = 13.956(3)$  Å,  $V = 6540.5$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.671$  g cm $^{-3}$ ;  $F(000) = 3128$ ,  $\text{MoK}_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 71.4$  cm $^{-1}$ . Die Intensität der Reflexe wurde bei Raumtemperatur an einem Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer gemessen. Dem Strukturmodell liegen dppm-Wasserstoffatome auf berechneten Positionen ( $d(\text{CH}) = 1.0$  Å) und eine 6/mmm-Symmetrie mit  $d(\text{CC}) = 1.38$  Å für die Benzolringe zugrunde. Nur die Au-, Pt-, P- und I-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die least-squares-Verfeinerung für 4442 unabhängige Reflexe mit Absorptionskorrektur und  $I \geq 3\sigma(I)$  ergab  $R = 0.040$  und  $R_w = 0.050$ .
- [10] M. C. Grossel, J. R. Batson, R. P. Moulding, K. R. Seddon, *J. Organomet. Chem.* 304 (1986) 391.
- [11] P. Braunstein, H. Lehner, D. Matt, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Angew. Chem.* 96 (1984) 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 304.

## Ungewöhnliche 1,6-Addition eines Carbenoids\*\*

Von Michael Birkhahn, Eckehard V. Dehmlow\* und Hartmut Bögge

Tetracyclo[4.4.2.0<sup>2,10</sup>]dodeca-3,8,11-trien **1** ist ein hochsymmetrischer, noch unbekannter Vertreter der  $(\text{CH})_{12}$ -Kohlenwasserstoffe. Ein denkbare Zugang zu Verbindungen dieses Typs wäre die intramolekulare Carbenoid-Addition eines geeignet substituierten Bicyclo[6.1.0]nonatriens. Als Modellreaktion haben wir die Zersetzung des Diazoketons **3** untersucht.



Umsetzung von Cyclooctatetraen mit Dimethyldiazomalonat in  $\text{CCl}_4$  in Gegenwart von  $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$  liefert **2a** und geringe Mengen an Bis- und Trisaddukten. Selektive Verseifung der *exo*-ständigen Estergruppe zu **2b** (3 h Kochen von **2a** mit KOH/MeOH), Umwandlung in das Amid **2c**,

[\*] Prof. Dr. E. V. Dehmlow, Dipl.-Chem. M. Birkhahn, Dr. H. Bögge [\*]  
Fakultät für Chemie der Universität  
D-4800 Bielefeld 1

[+] Röntgen-Strukturanalyse.

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF (Überlassung von Cyclooctatetraen) gefördert.

das Nitril **2d** und anschließende Hydrolyse liefert **2e** (1 h Kochen von **2d** mit KOH/MeOH) (Tabelle 1). Die relative Stellung der Säure- und der Nitritgruppe folgt aus analogen Reaktionen in der Bicyclo[4.1.0]heptan-Reihe<sup>[1]</sup> sowie aus der Tatsache, daß Tetrahydro-**2e** (aus 1,5-Cyclooctadien gewonnen) ein Bromlacton bildet. Das aus **2e** leicht zugängliche Diazoketon **3** liegt zweifellos in der gezeichneten gestreckten Konformation vor<sup>[2,3]</sup>. Die Einebnung des Achtrings im Übergangszustand einer Carbenoid-Addition sowie eventuell eine intermediaire Komplexbildung mit dem verwendeten Übergangsmetall könnten die Cyclopropanierung der fernen Doppelbindung (zu **5**) oder einer nahen Doppelbindung (zu **6**) ermöglichen. Tatsächlich wird jedoch bei der Rh<sup>II</sup>-katalysierten Zersetzung von **3** (Kochen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Gegenwart von [Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>]) 11-Oxotetracyclo[5.4.0.0<sup>2,9</sup>.0<sup>8,10</sup>]undeca-3,5-dien-10-carbonitril **4** gebildet.

Tabelle 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte und spektrale Daten der neuen Verbindungen [a].

Verbindung	Ausbeute [%] (Fp °C)	Spektrale Daten
<b>2a</b>	32 (47)	6.05 (br. s, 4 H), 5.90 (br. s, 2 H), 3.76 (s, 6 H), 2.39 (s, 2 H) [b]
<b>2b</b>	86 (115–118)	10.7 (br. s, 1 H), 6.2–5.8 (m, 6 H), 3.77 (s, 3 H), 2.72 (s, 2 H) [b]
		3400–2400, 1740, 1690 [c]
<b>2c</b>	97 (177–180)	3420, 3180, 1705, 1680, 1575 [c]
<b>2d</b>	88 (114–115)	6.25–5.65 (m, 6 H), 3.81 (s, 3 H), 2.72 (s, 2 H) [b] 2260, 1730 [c]
<b>2e</b>	95 (206 (Zers.))	3200–2400, 2260, 1700 [c]
<b>3</b>	84 (133 (Zers.))	6.3–5.5 (m, 7 H), 2.7 (s, 2 H) [b] 3120 (w), 2260 (w), 2110, 1700 (w), 1600, 1380, 1350, 700 [c]
<b>4</b>	65 (151–152)	5.96–5.84 (m, 4 H), 3.07–3.00 (m, 4 H), 2.02 (t, J = 1.2 Hz, 1 H) [b] 2240, 1750, 1270, 1080, 860, 710, 690 [c] 202.5 (C8), 131.0 (C3, C4), 128.5 (C2, C5), 114.6 (C12), 42.7 (C1, C6), 38.3 (C10, C11), 36.9 (C7), 17.5 (C9) [d]

[a] Korrekte C,H,N-Analysen aller neuen Verbindungen. [b] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, internes TMS, δ-Werte). [c] IR (ν [cm<sup>-1</sup>]). [d] <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, internes TMS, δ-Werte). Numerierung siehe Abbildung 1.

Während die NMR-Spektren nur **6** und andere unsymmetrische Produkte ausschließen, spricht die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)<sup>[4]</sup> gegen **5**, **6** und andere denk-

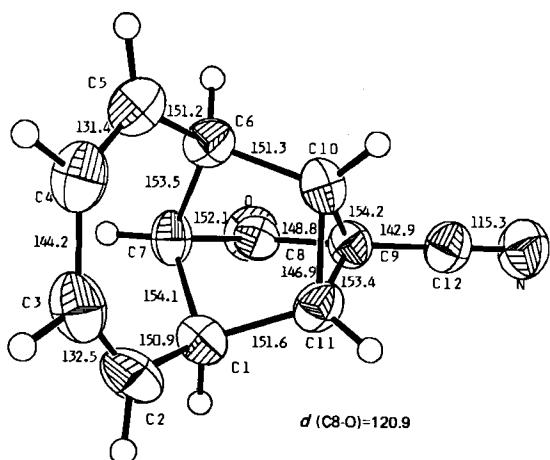


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Abstände in pm (Standardabweichungen 0.3–0.5 pm).

bare Umlagerungsprodukte. Die Wolff-Umlagerung von **3** (Ag<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH) liefert neben 3% **4** 34% des kettenverlängerten Esters (**R**—CO—CHN<sub>2</sub> (**3**) → **R**—CH<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Die Vakuumpyrolyse von **3** (350°C/0.3 mbar) ohne Metallverbindung führte überwiegend zu Verharzung, **4** war in Spuren nachweisbar. **4** selbst ist bis 500°C/0.1 mbar stabil.

Das **4** zugrundeliegende Kohlenstoffgerüst findet man im tetracyclischen Sesquiterpen Longicyclen, dessen Totalsynthese eine „normale“ Carbenaddition an eine Doppelbindung enthält<sup>[5]</sup>. Die in diesem Beitrag beschriebene 1,6-Addition an ein Trien ist unseres Wissens neuartig und wird offenbar durch die starke sterische Kompression in den Übergangszuständen, die zu den erwarteten Produkten führen würden, erzwungen.

Eingegangen am 2. September,  
veränderte Fassung am 29. Oktober 1986 [Z 1917]

[1] H. Musso, U. Biethan, *Chem. Ber.* 97 (1964) 2282; D. S. Wulfman, B. McGiboney, B. W. Peace, *Synthesis* 1972, 49.

[2] C. J. Cheer, W. Rosen, J. J. Uebel, *Tetrahedron Lett.* 1974, 4045.

[3] S. W. Staley, T. J. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1239.

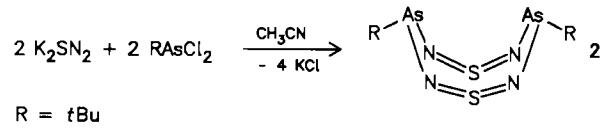
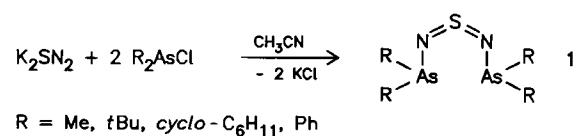
[4] **4** kristallisiert monoklin (P2<sub>1</sub>/c), *a* = 860.3(2), *b* = 633.2(1), *c* = 1684.1(4) pm,  $\beta$  = 90.47(2)°,  $V$  = 917.3 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.33 g cm<sup>-3</sup>. Die Struktur wurde mit direkten Methoden bestimmt:  $R$  = 0.067,  $R_w$  =  $(\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w|F_0|^2)^{1/2}$  = 0.059 ( $1/w = \sigma^2(F) + 0.0001 F^2$ ) für 1229 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 2.5\sigma(F_0)$ ); Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer; Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, Graphit-Monochromator. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52168, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.

[5] S. C. Welch, R. L. Walters, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2665.

## As<sub>4</sub>S<sub>5</sub>N<sub>10</sub> – ein Diaminosulfan-Derivat mit zwei Arsinoschwefeldiimid-Bicyclen\*\*

Von Max Herberhold\*, Karlheinz Guldner, Alfred Gieren, Catalina Ruiz-Pérez und Thomas Hübner

Zur Darstellung der Arsen-substituierten Schwefeldiimide **1** und **2** hat sich die Umsetzung des Salzes K<sub>2</sub>SN<sub>2</sub> mit Organoarsenchloriden bewährt<sup>[1,2]</sup>. Nach der Röntgenstrukturanalyse von **1** (*R* = Ph) ist das Schwefeldiimid-Gerüst in den Bis(diorganoarsino)schwefeldiimiden **1** Z/Z-



[\*] Prof. Dr. M. Herberhold, Dr. K. Guldner  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Prof. Dr. A. Gieren [\*], Dipl.-Phys. C. Ruiz-Pérez, Dr. T. Hübner  
Max-Planck-Institut für Biochemie  
D-8033 Martinsried

[\*\*] Neue Adresse:  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)

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