

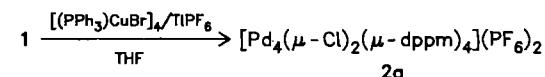
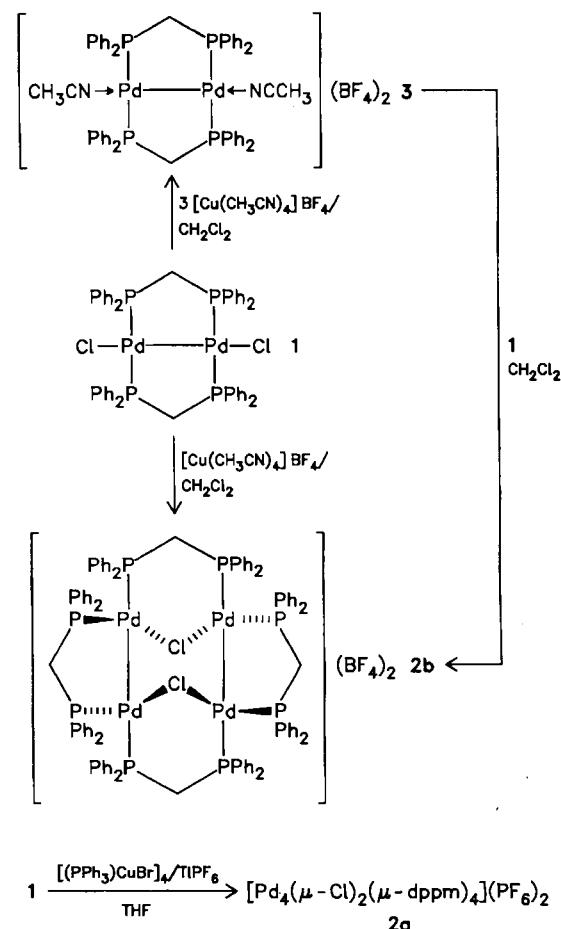
- K. Bose, B. Lal, W. A. Hoffmann, M. S. Manhas, *ibid.* 1973, 1619; k) H. Vorbrüggen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974, 821.
 [2] E. Däbritz, *Angew. Chem.* 78 (1966) 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 470; E. Vowinkel, *Chem. Ber.* 100 (1967) 16; L. J. Mathias, *Synthesis* 1979, 561.
 [3] Zur Darstellung von Iodiden unter Inversion von Alkoholen über Carbo-diimidium-Salze vgl. R. Scheffold, E. Saladin, *Angew. Chem.* 84 (1972) 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 229.
 [4] Ausbeuten für die invertierende Veresterung von (*S*)-2-Octanol **1a**: 20% [1a, b], 75% [1h], 86% [1e]; viele Verfahren [1] versagen bei sterisch gehinderten Alkoholen wie z. B. (-)-Menthol **1c** oder liefern hohe Anteile an Olefinen als Nebenprodukte.
 [5] Die Reaktionszeit wurde nicht optimiert; bei höherer Temperatur und Reaktionskontrolle (IR oder GC) sind kürzere Reaktionszeiten möglich.
 [6] *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Bd. 6, 4. Ergänzungsband*, Springer, Berlin 1978, S. 153.

Reaktionen von $[\text{Pd}_2(\mu\text{-dppm})_2\text{Cl}_2]$ mit elektrophilen Kupfer- und Gold-Komplexen sowie Synthese des Pd_4 -Clusters $(\text{Pd}_4(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-dppm})_4)(\text{PF}_6)_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}^{**}$

Von Pierre Braunstein*, Michael A. Luke,
 Antonio Tiripicchio und Marisa Tiripicchio-Camellini

Die umfangreiche Chemie von zweikernigen Komplexen des Typs $[\text{M}_2(\mu\text{-dppm})_2\text{X}_2]$, $\text{M} = \text{Pd}$ und/oder Pt ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br oder I ; dppm = *P,P'*-Methylenbis(diphenylphosphan), ist eingehend studiert worden^[1]. Die meisten Untersuchungen befaßten sich mit der Bildung von A-Frame-Komplexen durch Insertion kleiner Moleküle wie CO , SO_2 oder RCN in die $\text{M}-\text{M}$ -Bindung oder mit deren Reaktivität gegenüber nucleophilen Metallreagentien wie Carbonylmétallaten^[2]. Zwei kürzlich erschienene Publikationen beschrieben nun das Verhalten dieser Komplexe gegenüber elektrophilen Metallreagentien, und zwar am Beispiel von $[\text{Pt}_2(\mu\text{-dppm})_2\text{Cl}_2]$ ^[3]. In beiden Fällen entstanden die erwarteten Komplexe des A-Frame-Typs. Diese Ergebnisse veranlassen uns, über einige neue Resultate zu berichten, die wir bei Umsetzungen des analogen Dipalladium-Komplexes **1** mit Kupfer- und Gold-Komplexen erhielten: Bei Reaktionen mit Kupfer-Komplexen haben wir unerwarteterweise die neuartigen, vierkernigen Palladium-Cluster-Komplexe **2a** und **2b** isoliert. Laut Röntgen-Strukturanalyse enthält **2a** als erste Verbindung dieser Klasse einen zehngliedrigen Ring.

Wird die Lösung, die nach der Reaktion von $[(\text{PPh}_3)\text{CuBr}]_4$ mit TiPF_6 in Tetrahydrofuran (THF) vorliegt, mit einer Suspension von **1** in THF versetzt ($\text{Cu} : 1 = 1 : 1$), so bilden sich schnell eine rote Lösung und kleine Anteile eines weißen Niederschlags (CuCl). Nach Filtration und Entfernen des Solvens wird ein rotes Pulver erhalten, das man in Aceton löst. Beim Überschichten dieser Lösung mit Pentan bilden sich in 40% Ausbeute rote Kristalle von **2a**. Zusammensetzung und Struktur von **2a** wurden durch Röntgen-Strukturanalyse^[4] bestätigt. **2a** kristallisiert als Aceton-Solvat; die Zentrosymmetrie der Kationen ist kristallographisch bedingt. Aus Abbildung 1 geht



die rechteckige Anordnung der vier Pd -Atome hervor. Die beiden kürzeren Pd-Pd -Abstände ($2.594(2)$ Å) sind mit einer Metall-Metall-Bindung vereinbar. Jedes Pd -Atom befindet sich in einer verzerrt quadratisch-planaren Umgebung, die von zwei P -Atomen des dppm-Liganden, einem Cl -Atom und einem weiteren Pd -Atom gebildet wird. Alle vier Seiten des Pd_4 -Rechtecks werden von dppm-Liganden überbrückt. Es ist bemerkenswert, daß die Pd-P -Bindungen verschieden lang sind. Die dppm-Liganden, welche die längeren Pd-Pd -Seiten überbrücken, bilden sehr viel längere Bindungen ($2.350(6)$ und $2.353(7)$ Å) als die Liganden,

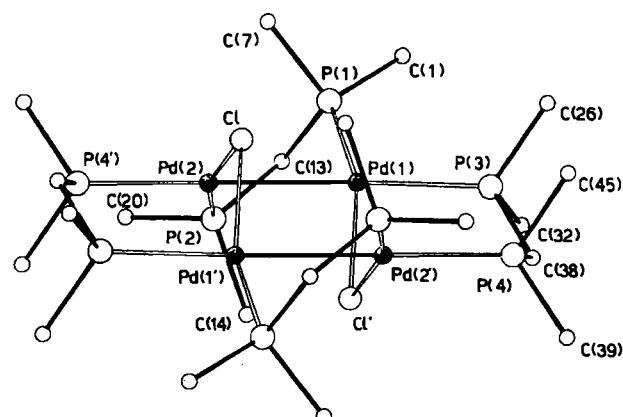


Abb. 1. Struktur des Kations von **2a** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Pd1-Pd2 2.594(2), Pd1-Pd2' 3.742(3), Pd2-Cl 2.391(5), Pd1-Cl' 2.422(4), Pd1-P1 2.220(5), Pd2-P2 2.229(6), Pd1-P3 2.350(6), Pd2'-P4 2.353(7); Pd2-Cl-Pd1' 102.1(2), Pd1-Pd1-P2 104.0(2), P3-Pd1-Cl' 91.0(2), P1-Pd1-Cl' 158.0(2), Pd2-Pd1-P3 174.1(2), Cl'-Pd1-Pd2 84.3(2), P1-Pd1-Pd2 81.5(2), Pd1-Pd2-Cl 80.7(2), Cl-Pd2-P4' 91.2(2), P4'-Pd2-P2 105.2(3), P2-Pd2-Pd1 83.0(2), P2-Pd2-Cl 163.5(2), Pd1-Pd2-P4' 171.4(2). Die 16 Phenylgruppen sind jeweils nur durch ein Kohlenstoffatom repräsentiert.

[*] Dr. P. Braunstein, Dr. M. A. Luke

Laboratoire de Chimie de Coordination
 UA 416 CNRS, Université Louis Pasteur
 4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)

Prof. A. Tiripicchio, Prof. M. Tiripicchio-Camellini
 Istituto di Chimica Generale ed Inorganica dell'Università
 Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometrica del C.N.R.
 Viale delle Scienze, I-43100 Parma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Royal Society durch eine European Exchange Fellowship (M. A. L.) sowie dem CNRS (Paris), Atochem, dem CNR (Rom) und der NATO (Grant 257/83 für P. B. und A. T.) gefördert.

welche die kürzeren Seiten überbrücken (2.220(5) und 2.229(6) Å). Möglicherweise hat dieser Unterschied sterische und elektronische Gründe, die auf den *trans*-Einfluß der Pd–Pd-Bindung und auf den Raumanspruch der Phenylsubstituenten zurückzuführen sind. Die längeren Seiten (3.742(3) Å) sind darüber hinaus nahezu symmetrisch von zwei Chloratomen überbrückt. Die spektroskopischen Daten^[6] von **2a** stehen mit der Kristallstruktur in Einklang.

Das BF_3 -Salz **2b** haben wir durch Umsetzung von **1** und $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (1:1) hergestellt. Das Solvens scheint Geschwindigkeit und Selektivität der Reaktion entscheidend zu beeinflussen; mit CH_2Cl_2 bildete sich **2b** in quantitativer Ausbeute. Auch das Molverhältnis der Reaktanten spielt eine wichtige Rolle, da bereits ein geringer Überschuß des Kupferreagens zur Bildung des Komplexes **3** führt. Setzt man **1** und $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ im Molverhältnis 1:3 um, entsteht **3** in quantitativer Ausbeute. **3** wird auch bei der Reaktion von **1** mit AgBF_4 (1:2) in CH_3CN gebildet.

Mit $[(\text{PPh}_3)_2\text{AuCl}]$ und TiPF_6 anstelle von $[(\text{PPh}_3)_2\text{CuBr}]_4$ und TiPF_6 reagierte **1** zu einer (extrem ölichen) Mischung phosphanhaltiger Cluster-Verbindungen ($^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ -Nachweis). Trotz intensiver Bemühungen konnte kein Feststoff isoliert werden. Da sich kein Niederschlag bildet, muß das Gold komplexiert vorliegen. Die $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ -Daten des Produkts aus **1** und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SAuCl}]$ zeigen die chemische und magnetische Nicht-Äquivalenz aller vier Phosphoratome. Vermutlich hat sich das Au-Atom in eine Pd–P-Bindung geschoben^[7]. Diese Reaktion unterstreicht, daß die Pd–P-Bindung labiler als die Pt–P-Bindung ist, denn der Diplatin-Komplex führte zu einer A-Frame-Struktur, in der AuCl die Pt–Pt-Bindung überbrückt^[3b].

Nach unseren Ergebnissen ist die Haupttriebkraft der Reaktionen von **1** mit Kupferreagentien die Bildung von unlöslichem CuCl . Dabei entsteht eine Koordinationslücke am Palladiumzentrum. Sind keine passenden Liganden im Reaktionsmedium vorhanden, dimerisiert die Einheit zum vierkernigen Cluster. Dies wird durch die Beobachtung bestätigt, daß **1** und **3** zu **2b** reagieren (Molverhältnis 1:1, CH_2Cl_2 , 25°C, 2 h, 90% Ausbeute ($^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$)). Diese Ergebnisse zeigen auch, daß in bestimmten Fällen die formale Ähnlichkeit von Komplexen mit Metallen der 11. Gruppe keine übereinstimmende Reaktivität garantiert.

Eingegangen am 30. März 1987 [Z 2167]

- [1] A. L. Balch in L. H. Pignolet (Hrsg.): *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*, Plenum, New York 1983, S. 167; R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* 12 (1983) 99, zit. Lit.
- [2] a) P. Braunstein, J.-M. Jud, Y. Dusausoy, J. Fischer, *Organometallics* 2 (1983) 180; b) P. Braunstein, J.-M. Jud, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 5; c) M. C. Grossel, R. P. Moulding, K. R. Seddon, *J. Organomet. Chem.* 253 (1983) C50; d) P. Braunstein, C. de Meric de Bellefon, M. Ries, *ibid.* 262 (1984) C14; e) P. Braunstein, J. Kervennal, J.-L. Richert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 768.
- [3] a) P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4185; b) G. J. Arsenault, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt, I. Treurnicht, *Angew. Chem.* 99 (1987) 79; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 86.
- [4] **2a** · 2(CH_3CO)₂: triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$, $a = 14.826(7)$, $b = 16.440(7)$, $c = 12.598(5)$ Å, $\alpha = 68.15(3)$, $\beta = 84.63(2)$, $\gamma = 67.76(2)$ °, $V = 2634(2)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{theor.}} = 1.538$ g cm⁻³, $F(000) = 1228$, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 9.31$ cm⁻¹. 6651 unabhängige Reflexe (Siemens-AED-Diffraktometer, $\theta = 3$ bis 23°). Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Fourier-Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (3278 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$). Pd, Cl und P wurden anisotrop verfeinert (SHELX-Programm [5]). Die Phenylgruppen wurden in den letzten Verfeinerungscyclen als starre Gruppen behandelt. Wasserstoffatome wurden in berechnete Positionen platziert. $R = 0.076$, $R_{\text{w}} = 0.080$. Weitere Ein-

zelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52428, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.

- [5] G. M. Sheldrick: *SHELX, System of Computing Programs*, University of Cambridge 1976.
- [6] **2a**: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 4.70$ (t, 4 H, $^2J(\text{P}-\text{H}) = 11.5$ Hz, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}$), $\delta_A = 3.5$, $\delta_B = 3.1$ (jeweils nicht aufgelöstes Multiplett, jeweils 2 H). $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ ext.): AA'A''A'''BB'B''-Spinsystem, infolge nicht aufgelöster Kopplungen als AB-System registriert, $\delta_A = -6.36$, $\delta_B = -14.96$. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 845$ s, br (PF_3) cm⁻¹. **2b**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 4.33$ (t, 4 H, $^2J(\text{P}-\text{H}) = 11.5$ Hz, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}$), $\delta_A = 3.22$, $\delta_B = 3.0$ (jeweils nicht aufgelöstes Multiplett, jeweils 2 H). $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ ext.): wie bei **2a** nicht aufgelöste Kopplungen, $\delta_A = -6.16$, $\delta_B = -15.2$. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1075$ s, br (BF_3) cm⁻¹. **3**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.34$ (Pseudoquintett, 4 H, $J_{\text{app}} = 4.5$ Hz, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}$), 1.48 (s, 6 H, CH_3CN -Liganden). $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ ext.): $\delta = -5.25$ (s). IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2285$ w ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1075 s, br (BF_3) cm⁻¹. Von allen Komplexen wurden zufriedenstellende Elementaranalysen erhalten.
- [7] Die ^1H - und $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ -Daten sind in Einklang mit einer *triangulo-Pd₂Au(μ-dppm)₂*-Struktur, in der die Liganden eine Pd–Au- und die Pd–Pd-Bindung überspannen. Derartige Anordnungen fanden wir bereits bei verwandten Heterometall-Clustern [2a, d].

Die Rolle der Debye-Abschirmungslänge beim geordneten Zusammentreten zylindrischer Nickeldimethylglyoxim-Partikel**

Von Tsuneo Okubo*

Es gibt viele biologisch interessante Systeme, in denen lange zylindrische Partikel mit makromolekularen Dimensionen dreidimensionale, hexagonale Anordnungen bilden. Dabei kann der Abstand zwischen den Zentren der einzelnen Partikel ein Mehrfaches des Zylinderdurchmessers betragen^[1,2]. *Bernal* und *Fankuchen*^[11] haben das zylindrische Tabakmosaikvirus (Länge 300 nm, Durchmesser 17 nm) eingehend röntgenographisch untersucht und fanden, daß die Partikel in Lösung eine geordnete Phase bilden. Der Ordnungsvorgang wurde experimentell und theoretisch aufgeklärt und dem Zusammenspiel von elektrostatischer Partikelabstoßung und van-der-Waals-Anziehung zugeschrieben. Die Frage nach der Ausbalancierung dieser Kräfte bei der Bildung hexagonaler Anordnungen bleibt aber nach wie vor offen^[3,4]. Kürzlich haben wir die Gitterstrukturen schwerer Kugeln (spezifisches Gewicht 1.03–19.3) im Sedimentationsgleichgewicht detailliert untersucht^[5–7]. Aus diesen Experimenten wurde geschlossen, daß die Ordnung der Kugeln durch ihre elektrostatische Abstoßung und ihre vergrößerten Debye-Abschirmungslängen hervorgerufen wird, die durch die Erdanziehung kompensiert werden.

Wir haben nun an monodispersen, zylindrischen Nickeldimethylglyoxim-Partikeln (Länge 9.6 μm, Durchmesser 0.12 μm) die Bildung hexagonaler Anordnungen im Sedimentationsgleichgewicht studiert. Aus den Abständen zwischen den Partikeln bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen wurde der Young-Modul der Gitterstrukturen abgeschätzt.

Die Partikel wurden wie folgt erhalten: 0.5 g Dimethylglyoxim (Biacetylidioxim) in 50 mL Ethanol und 0.4 g Nickelacetat in 40 mL Wasser wurden zu 200 mL einer wäßrigen Lösung mit 1.75 Gew.-% des nicht ionischen Detergens OP-30 (Polyoxyethylen(30)octylphenylether, Nikko Chemicals Co., Tokio (Japan)) gegeben. Die Mischung wurde

[*] Prof. Dr. T. Okubo
Department of Polymer Chemistry
Kyoto University, Kyoto 606 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von der Kurata Foundation und dem japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert.