

Elektronen reduziert und zerfällt unter Bildung von (2), Ethylen und dem Co<sup>I</sup>-Komplex (5). Wird das zur Reduktion von (6) notwendige Potential aufrechterhalten (elektrochemisch oder durch ein anderes Reduktionsmittel, z. B. Zink), so kommt die Reaktion erst zum Stillstand, wenn das Substrat (1) gänzlich umgesetzt ist, was durch das Auftreten der grünen Farbe von (5) angezeigt wird. Intern nennen wir deshalb die durch (3) katalysierte, reduktive Spaltung von  $\beta$ -Halogenethylestern „traffic light reaction“, da nach dem Farbwechsel von rot nach grün mit der Aufarbeitung fortgefahren werden kann.

#### Arbeitsvorschrift

**Verfahren I:** 0.53 g (2.5 mmol) *N*-(*p*-Tolyl)carbamidsäure- $\beta$ -chloroethylester (1d), 50 mg (0.036 mmol) Aquocobalamin (3a), 3.0 g (56 mmol) NH<sub>4</sub>Cl und 0.5 g (7.6 mmol) Zinkstaub (aktiviert durch 0.1 N Salzsäure und Waschen mit Wasser) in 30 ml Ethanol/Wasser (1:1) wurden unter Argon bei Raumtemperatur 15 h gerührt. Die grüne Suspension wurde filtriert und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgearbeitet: 0.26 g (96%) *p*-Toluidin (4), *F*<sub>p</sub> = 41–43 °C.

**Verfahren II:** 0.75 g (1.73 mmol) Penicillin-V- $\beta$ -bromomethylester (1c) und 95 mg (0.07 mmol) (3a) wurden in 25 ml Elektrolyt (0.1 N LiClO<sub>4</sub>, 0.13 N NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> in Ethanol/Wasser 4:1) gelöst und im Kathodenraum einer Elektrolysezelle an der gerührten Hg-Elektrode bei –1.95 V<sup>[7]</sup> und 1 °C unter Argon elektrolysiert. Nach 17 h wurde mit 50 ml Wasser verdünnt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgearbeitet: 0.57 g (95%) Penicillin V (2c) (Identifizierung durch DC sowie IR- und NMR-Spektren).

Eingegangen am 8. April 1980 [Z 522]

- [1] R. Scheffold, M. Dike, S. Dike, T. Herold, L. Walder, J. Am. Chem. Soc. 102, 3642 (1980).  
 [2] J. F. W. McOmie: Protective Groups in Organic Chemistry. Plenum Press, London 1973, S. 57, 204, 224.  
 [3] a) R. B. Woodward, K. Heusler, J. Gosteli, P. Naegeli, W. Oppolzer, R. Ramagge, S. Ranganathan, H. Vorbrüggen, J. Am. Chem. Soc. 88, 852 (1966); H. Eckert, I. Ugi, Angew. Chem. 88, 717 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 681 (1976); B. Marinier, Y. C. Kim, J. M. Navarre, Can. J. Chem. 51, 208 (1973); b) J. Grimshaw, J. Chem. Soc. 1965, 7136; H. Yajima, H. Watanabe, M. Okamoto, Chem. Pharm. Bull. 19, 2185 (1971); c) H. Eckert, I. Ugi, Justus Liebigs Ann. Chem. 1979, 278; d) F. Eckstein, Angew. Chem. 77, 912 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 876 (1965); e) T. B. Windholz, D. B. R. Johnston, Tetrahedron Lett. 1967, 2555; R. M. Jacobson, J. W. Clader, Synth. Commun. 9, 57 (1979); f) E. J. Corey, R. A. Ruder, J. Org. Chem. 38, 834 (1973); E. J. Corey, E. J. Trybulski, J. W. Suggs, Tetrahedron Lett. 1976, 4577; B. Bernet, A. Vasella, Helv. Chim. Acta 62, 1990, 2400, 2411 (1979); J. L. Isidor, R. M. Carlson, J. Org. Chem. 38, 554 (1973).  
 [4] a) M. Schlosser in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl. Thieme, Stuttgart 1972, Bd. V/1b, S. 204; b) J. K. Kochi, P. E. Mocadlo, J. Org. Chem. 30, 1134 (1965); T.-L. Ho, Synthesis 1979, 1; c) E. Kasafirek, Tetrahedron Lett. 1972, 2021; M. F. Semmelhack, G. E. Heinsohn, J. Am. Chem. Soc. 94, 5139 (1972); d) C. Gosden, D. Pletcher, J. Organomet. Chem. 186, 401 (1980).  
 [5] Fluka AG, CH-9470 Buchs; W. Friedrich: Fermente, Hormone, Vitamine. Bd. III/2. Thieme, Stuttgart 1975, S. 33.  
 [6] G. Rytz, R. Scheffold, Helv. Chim. Acta 63, 733 (1980).  
 [7] Alle Potentiale sind bezogen auf die Referenzelektrode Ag/0.01 N AgNO<sub>3</sub>.  
 [8] G. Rytz, Dissertation, Universität Bern 1979.  
 [9] G. N. Schrauzer, Angew. Chem. 88, 465 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 417 (1976); H. Eckert, G. N. Schrauzer, I. Ugi, Tetrahedron 31, 1399 (1974).

### Ein neuartiger SN-Ligand: Struktur von PtCl(S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>)

Von Helmut Endres und Elisabeth Galantai<sup>[\*]</sup>

Als Ausgangsverbindungen für weitere Umsetzungen wollen wir Komplexe von Ni, Pd, Pt herstellen, die das S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Molekül möglichst intakt enthalten. Setzt man Halogenide

[\*] Dr. H. Endres, Dipl.-Chem. E. Galantai  
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

der genannten Metalle mit S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> um, so wird das Molekül gespalten, und es bilden sich Komplexe mit zweizähligen S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H- und S<sub>3</sub>N-Liganden<sup>[1,2]</sup>. Bei der Reaktion von (Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>Pt<sup>0</sup> mit S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> soll neben anderen Produkten (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>) entstehen<sup>[3]</sup>; eine Röntgen-Strukturanalyse dieser Verbindung wurde bisher nicht mitgeteilt. Im CuCl(S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>) liegen Cu—Cl—Cu-Ketten vor, wobei die Cu-Atome benachbarter Ketten durch je zwei S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Moleküle verbrückt werden<sup>[4]</sup>. Lewis-Säure/Lewis-Base-Addukte von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> mit stärkeren Lewis-Säuren konnten in größerer Anzahl isoliert werden<sup>[1]</sup>.

Wir untersuchten die Reaktion von S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> mit *cis*-PtCl<sub>2</sub>(NCPH)<sub>2</sub><sup>[5]</sup>, da wir annahmen, daß S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> das als gute Abgangsgruppe bekannte Benzonitril leicht ersetzen könnte. Erhitzt man eine Lösung äquimolarer Mengen der Reaktanden 5 h in Toluol, so fällt beim Abkühlen ein schwarzer Niederschlag aus, der mit quaderförmigen, tiefvioletten Kristallen durchsetzt ist. Wie die Röntgen-Strukturanalyse eines solchen Kristalls<sup>[6]</sup> zeigt (Abb. 1), liegt ein neuartiger Komplex vor, in dem eine formal einfach negativ geladene S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>-Gruppe als planarer dreizähliger Ligand am Pt<sup>II</sup> koordiniert ist. Das Molekül ist spiegelsymmetrisch mit N1, Pt und Cl in der Spiegelebene. Alle S—N-Abstände haben Werte zwischen denen für Einfach- und Doppelbindung, wobei die kürzeren Abstände von 1.59 Å (N2—S1, N2—S2) denjenigen in S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, 1.60–1.63 Å<sup>[7a]</sup>, die längeren Abstände von 1.68 Å (N1—S2) denjenigen in S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, 1.663–1.669 Å<sup>[7b]</sup>, entsprechen. Ein geometrisch sehr ähnliches S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>-Gerüst wurde im 1,7-Bis(*p*-tolyl)tetraschwefeltristickstoff-chlorid gefunden<sup>[7c]</sup>.

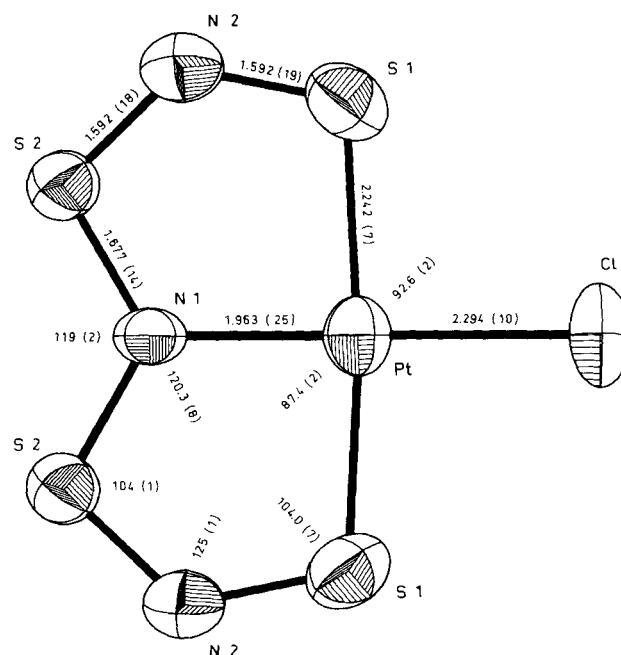


Abb. 1. Molekülstruktur von PtCl(S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>) im Kristall mit Bindungslängen [Å] und -winkeln [°].

Die planaren Komplexmoleküle bilden Stapel entlang der *a*-Achse, die Ebenennormale ist relativ zur Stapelrichtung um 48.8° geneigt. Die Projektion zweier benachbarter Moleküle eines Stapels aufeinander zeigt keine bemerkenswerten intermolekularen Wechselwirkungen an.

Der anionische Ligand S<sub>4</sub>N<sub>3</sub><sup>–</sup> bildet sich formal durch Abspaltung eines positiv geladenen N-Atoms aus S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Der Pt<sup>II</sup>-Ausgangskomplex verliert neben den beiden Benzonitrilliganden auch ein Cl<sup>–</sup>. Einen Hinweis auf den Reaktionsmechanismus mag die Beobachtung geben, daß sich während der Reaktion NH<sub>4</sub>Cl im Rückflußkühler niederschlägt.

Die neue Verbindung kann aus Toluol rein in Form schwarzer dendritischer Kristallaggregate erhalten werden; Umkristallisieren liefert auch bei langsamem Abkühlen (2–3 d) keine für Einkristalluntersuchungen brauchbaren Kristalle. Die Identität der so isolierten Substanz mit den zur Strukturanalyse herangezogenen Kristallen wird durch Elementaranalyse und Debye-Scherrer-Diagramme bewiesen. Die Verbindung löst sich mit roter Farbe in Toluol, Aceton etc. Sie ist luftbeständig und schmilzt nicht unterhalb 250 °C.

#### Arbeitsvorschrift

4 mmol *cis*-PtCl<sub>2</sub>(NCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und 4 mmol S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> werden in ca. 100 ml Toluol 5 h unter Rückfluß erhitzt, wobei die gelbe Lösung sich tief weinrot färbt. Man läßt im Heizpilz über Nacht erkalten und filtriert einen pulvrigen schwarzen, mit tiefvioletten Kristallen durchsetzten Niederschlag ab. Dieser wird mit Toluol extrahiert (Soxhlet), und beim Erkalten kristallisiert PtCl(S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>) aus. Durch Eindunsten der Reaktionslösung erhält man einen weiteren Anteil der Verbindung. Ausbeute ca. 10%; Fp > 250 °C. IR (Nujol): 1005, 834, 820, 730, 717, 696, 663, 502, 334 cm<sup>-1</sup>, alle Banden stark. UV (in Dioxan, Werte in Klammern in Aceton): 576 (534), 413 (408), 378 (373) nm<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 15. November 1979 [Z 536]

- [1] J. Weiss, Fortschr. Chem. Forsch. 5, 635 (1966); G. G. Alange, A. J. Banister, J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 203 (1978).
- [2] D. T. Haworth, G. Y. Lin, J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 1839 (1977).
- [3] A. A. Bhattacharyya, J. A. McLean, Jr., A. G. Turner, Inorg. Chim. Acta 34, L 199 (1979).
- [4] U. Thewalt, Angew. Chem. 88, 807 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 765 (1976).
- [5] F. R. Hartley: The Chemistry of Platinum and Palladium. Applied Science Publ., London 1973, S. 462.
- [6] Rhombisch, D<sub>2h</sub><sup>h</sup>-Pbm, *a* = 5.165(4), *b* = 10.750(3), *c* = 13.173(4) Å, *Z* = 4, ρ<sub>ber</sub> = 3.64 g/cm<sup>3</sup>. *R* = 0.066 für 683 absorptionskorrigierte, unabhängige Reflexe mit *I* > 3.0σ(*I*) (Siemens-AED, MoK<sub>α</sub>-Strahlung, 5-Wert-Methode, 2θ max. = 60°).
- [7] a) B. D. Sharma, J. Donohue, Acta Crystallogr. 16, 891 (1963); b) S. N. Nabi, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, ibid. B33, 2309 (1977); c) J. J. Mayerle, J. Kuyper, G. B. Street, Inorg. Chem. 17, 2610 (1978).
- [8] Für die Messung der Spektren danken wir Dipl.-Chem. A. Kratz.

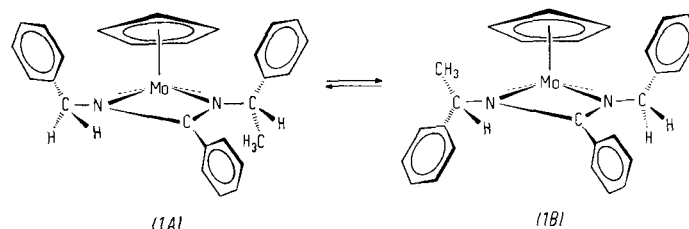
### Konformationsanalyse von 1-Phenylethyl-Substituenten in Metallkomplexen und ihre Bedeutung für die asymmetrische Katalyse<sup>[\*\*]</sup>

Von Henri Brunner, Giuseppe Agrifoglio, Ivan Bernal und Michael W. Creswick<sup>[\*]</sup>

Die Phenylgruppen der P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Substituenten in Metallkomplexen von Chelatphosphanen nehmen axial/äquatoriale Positionen ein, in denen sie nahezu rechte Winkel miteinander bilden<sup>[2]</sup>. Diese Phenyl-Orientierungen übertragen bei der asymmetrischen Katalyse die chirale Information vom Chelatgerüst der optisch aktiven Phosphane auf die benachbarten Koordinationsstellen des Metallatoms, an denen die Katalyse abläuft<sup>[2]</sup>. Wir zeigen hier die Beeinflussung von

Koordinationsstellen in Metallkomplexen mit optisch aktiven 1-Phenylethyl-Substituenten an Chelatringen.

Bei der Umsetzung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>Cl mit optisch aktiven (S)-Amidinen HNR—CR'—NR\* entstehen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mo-amidinato-Komplexe, die sich nur in der Konfiguration am Mo-Atom unterscheiden. Für R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R\* = CH(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) können die beiden Diastereomere (1A) und (1B) durch fraktionierende



Kristallisation optisch rein erhalten werden. Nach Äquilibrierung bezüglich der Mo-Konfiguration bei 70 °C in Aceton beträgt das Diastereomerenverhältnis (1A)/(1B) = 70:30. Vom thermodynamisch stabileren Isomer (1A) wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 1).

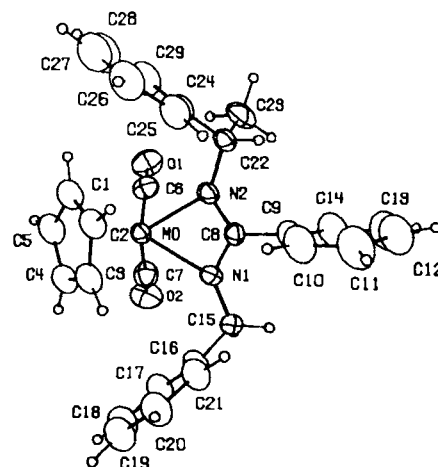


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des Moleküls (1A) im Kristall. Orange Rhomben, Raumgruppe P1, *Z* = 2, *a* = 9.796(9), *b* = 11.875(4), *c* = 11.885(3) Å, α = 88.27(2), β = 67.42(5), γ = 83.71(2)°; *V* = 1268.21 Å<sup>3</sup>; ρ<sub>ber</sub> = 1.400, ρ<sub>gef</sub> = 1.389 g·cm<sup>-3</sup>. Von 3907 gemessenen Reflexen (MoK<sub>α</sub>-Strahlung, λ = 0.71073 Å) wurden 3575 mit *I* > 2σ(*I*) für die Verfeinerung der Struktur verwendet; *R* = 3.77, *R*<sub>w</sub> = 3.82%, *w* = 1/σ<sup>2</sup>(*F*). Die absolute Konfiguration wurde mit der Bijvoet-Methode unter Verwendung von 12 starken Reflexen bestimmt. Die Sequenz C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> > NCH(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) > NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> definiert die absolute Konfiguration von Mo als (*R*) und die Gesamtkonfiguration von (1A) als (*R,S*). Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige, nahezu gleiche Moleküle I und II. Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel von I: Mo—N1 2.175(7), Mo—N2 2.199(6), N1—C8 1.300(11), N2—C8 1.295(11), C15—N1 1.448(14), C22—N2 1.448(12) Å; N1—Mo—N2 59.2(2), N1—C8—N2 112.8(8), Mo—N1—C8 94.4(5), Mo—N2—C8 93.4(5), Mo—N1—C15 138.2(5), Mo—N2—C22 140.6(5)°; Cp—Ph(C16—C21) 58.8, Cp—Ph(C24—C29) 62.6, Cp—(Ligandenebene) 142.8, Ligandenebene—Ph(C16—C21) 89.3, Ligandenebene—Ph(C24—C29) 80.5°.

Die Ebene der Phenylgruppe R' am C-Atom des Chelatringes befindet sich nahezu senkrecht zur Ringebene. Die Orientierung der Substituenten R und R\* an den N-Atomen wird von der Tendenz der C—H-Bindungen beider Substituenten, sich in der Ligandenebene anzuordnen, bestimmt. Beide Phenylgruppen weisen in Richtung des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Restes, während die Methylgruppe des (S)-1-Phenylethylrestes und ein Wasserstoffatom des Benzylrestes zu den CO-Liganden (nicht eingezeichnet) gerichtet sind. Die gleiche Konformation des (S)-1-Phenylethylrestes ergab sich bei der Röntgenstrukturanalyse des Thioacetamidato-Komplexes C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>MoSC(R')N(R\*)<sup>[3]</sup> sowie von vier weiteren Thio-

[\*] Prof. Dr. H. Brunner, Dipl.-Chem. G. Agrifoglio  
Institut für Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg  
Prof. Dr. I. Bernal, M. Creswick  
Department of Chemistry, University of Houston  
Houston, Texas 77004 (USA)

[\*\*] 66. Mitteilung über optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, sowie von der US-National Science Foundation und der R. A. Welch Foundation unterstützt. — 65. Mitteilung: [1].