

Elektronen reduziert und zerfällt unter Bildung von (2), Ethylen und dem Co^{1+} -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 β -Halogenethylestern „traffic light reaction“, da nach dem Farbwechsel von rot nach grün mit der Aufarbeitung fortgefahrene werden kann.

Arbeitsvorschrift

Verfahren I: 0.53 g (2.5 mmol) *N*-(*p*-Tolyl)carbamidsäure- β -chlorethylester (1*d*), 50 mg (0.036 mmol) Aquocobalamin (3*a*), 3.0 g (56 mmol) NH_4Cl 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_2Cl_2 aufgearbeitet: 0.26 g (96%) *p*-Toluidin (4), $\text{Fp} = 41\text{--}43^\circ\text{C}$.

Verfahren II: 0.75 g (1.73 mmol) Penicillin-V- β -bromethylester (1*c*) und 95 mg (0.07 mmol) (3*a*) wurden in 25 ml Elektrolyt (0.1 N LiClO_4 , 0.13 N NH_4ClO_4 in Ethanol/Wasser 4:1) gelöst und im Kathodenraum einer Elektrolysezelle an der gerührten Hg-Elektrode bei $-1.95\text{ V}^{[7]}$ und 1°C unter Argon elektrolysiert. Nach 17 h wurde mit 50 ml Wasser verdünnt und mit CH_2Cl_2 aufgearbeitet: 0.57 g (95%) Penicillin V (2*c*) (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. Ramage, 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); c) J. Grimshaw, *J. Chem. Soc.* **1965**, 7136; H. Yajima, H. Watanabe, M. Okamoto, *Chem. Pharm. Bull.* **19**, 2185 (1971); d) 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. Kasaićrek, *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 $\text{Ag}/0.01\text{ N AgNO}_3$.
- [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 $\text{PtCl}(\text{S}_4\text{N}_3)$

Von Helmut Endres und Elisabeth Galantai*

Als Ausgangsverbindungen für weitere Umsetzungen wollen wir Komplexe von Ni, Pd, Pt herstellen, die das S_4N_4 -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_4N_4 um, so wird das Molekül gespalten, und es bilden sich Komplexe mit zweizähnigen $\text{S}_2\text{N}_2\text{H}$ - und S_3N -Liganden^[1,2]. Bei der Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}^0$ mit S_4N_4 soll neben anderen Produkten $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{S}_4\text{N}_4)$ entstehen^[3]; eine Röntgen-Strukturanalyse dieser Verbindung wurde bisher nicht mitgeteilt. Im $\text{CuCl}(\text{S}_4\text{N}_4)$ liegen $\text{Cu}-\text{Cl}-\text{Cu}$ -Ketten vor, wobei die Cu-Atome benachbarter Ketten durch je zwei S_4N_4 -Moleküle verbrückt werden^[4]. Lewis-Säure/Lewis-Base-Addukte von S_4N_4 mit stärkeren Lewis-Säuren konnten in größerer Anzahl isoliert werden^[1].

Wir untersuchten die Reaktion von S_4N_4 mit *cis*- $\text{PtCl}_2(\text{NCPH})_2$ ^[5], da wir annahmen, daß S_4N_4 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^[6] zeigt (Abb. 1), liegt ein neuartiger Komplex vor, in dem eine formal einfach negativ geladene S_4N_3^- -Gruppe als planarer dreizähniger Ligand am Pt^{II} koordiniert ist. Das Molekül ist spiegelsymmetrisch mit $\text{N}1$, Pt und Cl in der Spiegelebene. Alle $\text{S}-\text{N}$ -Abstände haben Werte zwischen denen für Einfach- und Doppelbindung, wobei die kürzeren Abstände von 1.59 \AA ($\text{N}2-\text{S}1$, $\text{N}2-\text{S}2$) denjenigen in S_4N_4 , $1.60\text{--}1.63\text{ \AA}^{[7a]}$, die längeren Abstände von 1.68 \AA ($\text{N}1-\text{S}2$) denjenigen in $\text{S}_4\text{N}_4\text{H}_4$, $1.663\text{--}1.669\text{ \AA}^{[7b]}$, entsprechen. Ein geometrisch sehr ähnliches S_4N_3^- -Gerüst wurde im 1,7-Bis(*p*-tolyl)tetraschweifeltristickstoff-chlorid gefunden^[7c].

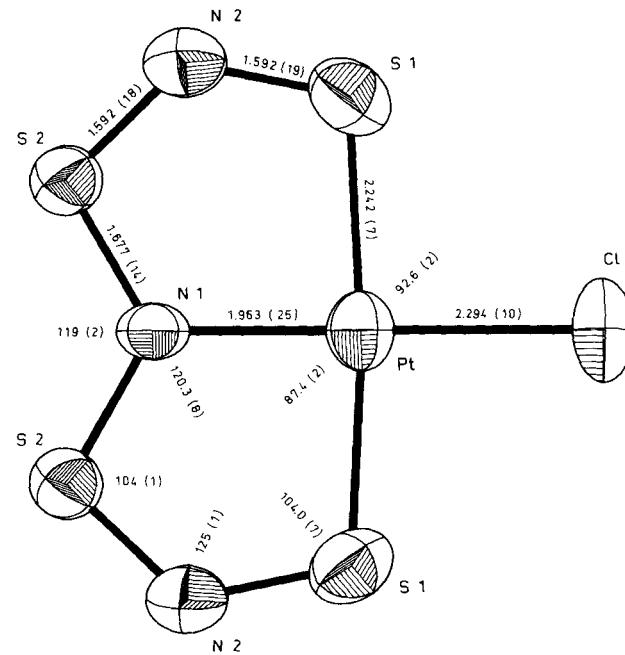


Abb. 1. Molekülstruktur von $\text{PtCl}(\text{S}_4\text{N}_3)$ im Kristall mit Bindungsängen [\AA] und -winkeln [$^\circ$].

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_4N_3^- bildet sich formal durch Abspaltung eines positiv geladenen N-Atoms aus S_4N_4 . Der Pt^{II} -Ausgangskomplex verliert neben den beiden Benzonitrilliganden auch ein Cl^- . Einen Hinweis auf den Reaktionsmechanismus mag die Beobachtung geben, daß sich während der Reaktion NH_4Cl 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*-PtCl₂(NCC₆H₅)₂ und 4 mmol S₄N₄ 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 pulvigen schwarzen, mit tiefvioletten Kristallen durchsetzten Niederschlag ab. Dieser wird mit Toluol extrahiert (Soxhlet), und beim Erkalten kristallisiert PtCl(S₄N₃) 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⁻¹, alle Banden stark. UV (in Dioxan, Werte in Klammern in Aceton): 576 (534), 413 (408), 378 (373) nm^[8].

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_{2h}¹⁶-Pbnm, $a = 5.165(4)$, $b = 10.750(3)$, $c = 13.173(4)$ Å, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 3.64$ g/cm³, $R = 0.066$ für 683 absorptionskorrigierte, unabhängige Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$ (Siemens-AED, Mo_{Kα}-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. Hursithouse, K. M. A. Malik, ibid. B 33, 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^[**]

Von Henri Brunner, Giuseppe Agrifoglio, Ivan Bernal und Michael W. Creswick^[*]

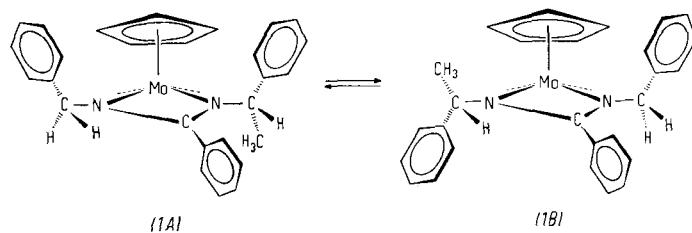
Die Phenylgruppen der P(C₆H₅)₂-Substituenten in Metallkomplexen von Chelatphosphanen nehmen axial/äquatoriale Positionen ein, in denen sie nahezu rechte Winkel miteinander bilden^[2]. Diese Phenyl-Orientierungen übertragen bei der asymmetrischen Katalyse die chirale Information vom Chelatgerüst der optisch aktiven Phosphane auf die benachbarten Koordinationsstellen des Metallatoms, an denen die Katalyse abläuft^[2]. Wir zeigen hier die Beeinflussung von

[*] 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].

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

Bei der Umsetzung von C₅H₅Mo(CO)₃Cl mit optisch aktiven (S)-Amidinen HNR—CR'—NR* entstehen C₅H₅(CO)₂Mo-amidinato-Komplexe, die sich nur in der Konfiguration am Mo-Atom unterscheiden. Für R = CH₂C₆H₅, R' = C₆H₅, R* = CH(CH₃)(C₆H₅) 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).

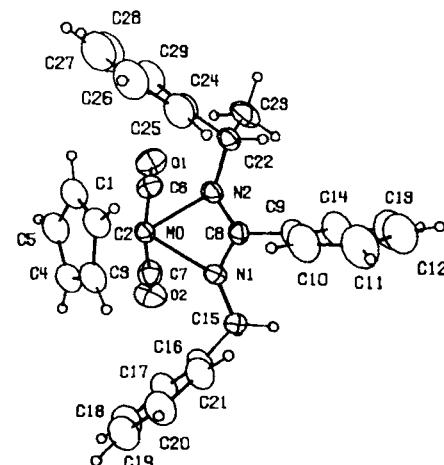


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des Moleküls (1A) im Kristall. Orange Rhomben, Raumgruppe P1, $Z = 2$, $a = 9.796(9)$, $b = 11.875(4)$, $c = 11.885(3)$ Å, $\alpha = 88.27(2)$, $\beta = 67.42(5)$, $\gamma = 83.71(2)$ °, $V = 1268.21$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.400$, $\rho_{\text{ges}} = 1.389$ g·cm⁻³. Von 3907 gemessenen Reflexen (Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å) wurden 3575 mit $I > 2\sigma(I)$ für die Verfeinerung der Struktur verwendet; $R = 3.77$, $R_{\text{w}} = 3.82\%$, $w = 1/\sigma^2(F)$. Die absolute Konfiguration wurde mit der Bijvoet-Methode unter Verwendung von 12 starken Reflexen bestimmt. Die Sequenz C₅H₅ > NCH(CH₃)(C₆H₅) > NCH₂C₆H₅ 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 C₅H₅-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 C₅H₅(CO)₂MoSC(R')(R*)^[3] sowie von vier weiteren Thio-