

Tabelle 1. Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 4, 5, 10–13 und 15. NMR:  $\delta$ -Werte relativ zu TMS. RT = Raumtemperatur. Korrekte Elementaranalysen aller Verbindungen.

Verbindung	Farbe, Fp [°C]	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$
4	dunkelviolette Kristalle, 157	siehe Arbeitsvorschrift	11	1.20 (s, 36 H; <i>tBu</i> ), 1.16 (s, 18 H; <i>tBu</i> ) [b]	171.2 (C=N), 123.0 (C=C), 44.2 (s; Cyclopropen), 34.8 (s; <i>tBu</i> ), 31.6 (s; <i>tBu</i> ), 30.6 (q; <i>tBu</i> ), 30.1 (q; <i>tBu</i> ) [b]
5	orangerote Kristalle, 105	siehe Arbeitsvorschrift	25	1.24 (s, 18 H; <i>tBu</i> ), 1.16 (s, 18 H; <i>tBu</i> ), 1.15 (s, 9 H; <i>tBu</i> ), 0.95 (s, 9 H; <i>tBu</i> ) [c]	199.4 (C=O), 125.0 (C=C), 119.9 (C=C), 74.9 (s; Cyclopropen), 47.3 (s; Cyclopropen), 34.8 (s; <i>tBu</i> ), 32.8 (s; <i>tBu</i> ), 31.1 (s; <i>tBu</i> ), 31.0 (s; <i>tBu</i> ), 30.8 (q; <i>tBu</i> ), 30.3 (q; <i>tBu</i> ), 30.1 (q; <i>tBu</i> ), 29.7 (q; <i>tBu</i> ) [c]
10	farblose Kristalle, 165–170	2 d, RT, $\text{CCl}_4$	46	8.66 (s, 1 H; $\text{HCl}^{\text{g}}$ ), 1.65 (s, 27 H; <i>tBu</i> ) [c]	180.7 (Ring), 35.5 (s; <i>tBu</i> ), 28.5 (q; <i>tBu</i> ) [b]
11	farblose Kristalle, 47	2 h, 130°C, in Substanz	96	1.36 (s, 9 H; <i>tBu</i> ), 1.24 (s, 18 H; <i>tBu</i> ), 1.13 (s, 9 H; <i>tBu</i> ) [c]	171.0 (C=N), 170.6 (C=N), 120.6 (C=C), 36.7 (s; Cyclopropen), 33.8 (s; <i>tBu</i> ), 32.0 (s; <i>tBu</i> ), 31.1 (s; <i>tBu</i> ), 30.3 (q; <i>tBu</i> ), 29.3 (q; <i>tBu</i> ), 28.2 (q; <i>tBu</i> ) [c]
12	rote Kristalle, 174	Benzol, RT, 254 nm, 6 h, dünnschichtchromatographische Trennung	25	1.26 (s, 36 H; <i>tBu</i> ), 1.02 (s, 18 H; <i>tBu</i> ) [c]	205.7 (C=O), 120.9 (C=C), 50.0 (s; Cyclopropen), 34.1 (s; <i>tBu</i> ), 31.5 (s; <i>tBu</i> ), 30.5 (q; <i>tBu</i> ), 30.4 (q; <i>tBu</i> ) [c]
13	farblose Kristalle, 94	Rigisolve [a], –196°C, 254 nm, 15 h	21	1.27 (s, 36 H; <i>tBu</i> ), 0.95 (s, 18 H; <i>tBu</i> ) [b]	216.5 (C=O), 126.0 (C=C), 56.3 (s; Cyclopropen), 34.8 (s; <i>tBu</i> ), 31.9 (q; <i>tBu</i> ), 31.8 (s; <i>tBu</i> ), 31.4 (q; <i>tBu</i> ) [c]
15	gelbes Pulver, 114 (Zers.)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , –15°C, 5 min HCl, eindampfen, $\text{AgSbF}_6$ in THF, nochmals Lösungsmittel abziehen, Rückstand mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ digieren	47	3.65 (s, 1 H; OH); 1.56 (s, 9 H; <i>tBu</i> an C2), 1.47 (s, 18 H; <i>tBu</i> an C1/3), 1.30 (s, 18 H; <i>tBu</i> an C=C), 1.03 (s, 6 H; 2CH <sub>3</sub> von <i>tBu</i> an Cyclopropen), 0.58 (s, 3 H; 1CH <sub>3</sub> von <i>tBu</i> an Cyclopropen) [d]	183.5 (C2), 164.9 (C1/3), 128.3 (C=C), 94.8 (C4), 55.1 (s; Cyclopropen), 37.7 (s; <i>tBu</i> an C1/3), 35.7 (s; <i>tBu</i> an C2), 34.4 (s; <i>tBu</i> an Cyclopropen), 31.3 (s; <i>tBu</i> an C=C), 30.7 (q; <i>tBu</i> ), 30.0 (q; 2CH <sub>3</sub> von <i>tBu</i> an Cyclopropen), 28.3 (q; 1CH <sub>3</sub> von <i>tBu</i> an Cyclopropen) [e]

[a] 3,3-Dimethylbutan/n-Pentan = 8/3 (Merck). [b]  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . [c]  $\text{CDCl}_3$ . [d]  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , –69.6°C. [e]  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , –60°C.

gnale der *tert*-Butylsubstituenten an C2 und C1/3 verschmelzen. Das heißt, daß bei dieser Temperatur die Karussell-Umlagerung im Homocyclopropenylium-Teil von 15 (C4 kreist um das Segment C1/2/3<sup>[2]</sup>) genügend schnell abläuft. Demnach zeigt das Raumtemperatur-Spektrum von 15 für die *tert*-Butylgruppen nur drei breite Signale bei  $\delta$  = 1.62, 1.53 und 1.04 im Verhältnis 3 : 2 : 1. Bei +42.5°C ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ;  $\Delta\nu$  = 62 Hz,  $\Delta G^+ = 64.4 \text{ kJ/mol}$ ) beobachtet man zum dritten Mal Koaleszenz. Dabei wird aus den drei Signalen ein einziges Signal. Bei +80°C<sup>[7]</sup> ist nur ein relativ scharfes Signal für die *tert*-Butylgruppen bei  $\delta$  = 1.5 zu sehen. Offenbar wird jetzt die positive Ladung im Sinne von 15  $\rightleftharpoons$  15' unter Verengung des Vier- und Erweiterung des Dreirings auch auf die andere Molekülhälfte übertragen. 15 geht über den symmetrischen Übergangszustand 14 eine Tandem-Karussell-Umlagerung ein, bei der das die Hydroxygruppe tragende C-Atom um sechs „äquivalente“ Ringpositionen herumwandert.

#### Arbeitsvorschrift

4/5: Zu einer Lösung von 2.73 g (24 mmol) (Trimethylsilyl)diazomethan in 250 mL wasserfreiem THF tropfte man bei –78°C 16.2 mL einer 1.64molaren Lösung von Methylolithium in Diethylether. Die nunmehr farblose Lösung wurde etwa 1/2 h gerührt und anschließend bei –78°C portionsweise mit 7.02 g (24 mmol) 1 versetzt. Nach 4 h ließ man die Temperatur langsam auf –10°C steigen und goß die Reaktionslösung unter heftigem Rühren auf ein Gemisch aus 600 mL gesättigter Kochsalzlösung und 300 mL Diethylether. Die organische Phase wurde zur Entfernung von THF mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Ethers wurde das Produktgemisch an 400 g neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III) bei –20°C mit Pentan/Ether (100:1) als Laufmittel getrennt. Dabei konnten vier Fraktionen eluiert werden: Diazoverbindung 3<sup>[4]</sup>, Tetrazin 4, Acyldiimid 5 und wenig (4%) Dihydro-Derivat von 4.

Eingegangen am 18. August,  
ergänzte Fassung am 3. Oktober 1986 [Z 1905]

- [1] G. Maier, R. Emrich, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, M. Nixdorf, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2798.
- [2] G. Maier, R. Emrich, H.-O. Kalinowski, *Angew. Chem.* 97 (1985) 427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 429.
- [3] G. Maier, K. Euler, R. Emrich, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 3607.
- [4] G. Maier, K. A. Reuter, L. Franz, H. P. Reisenauer, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1845.
- [5] Von Diazoessigerester ist bekannt, daß er unter basischen Bedingungen in ähnlicher Weise dimerisiert (Übersicht: R. Huisgen, *Angew. Chem.* 67 (1955) 439). Dasselbe gilt für (Diazomethyl)diphenylphosphinoxid (W. Disteldorf, M. Regitz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1976, 225).
- [6] Dr. R. Boese (Essen) führt zur Zeit eine detaillierte Röntgen-Strukturanalyse von 10 durch, bei der es vor allem um die Struktur des Hydrogendifchlorid-Ions geht.
- [7] Bei dieser Temperatur ist die irreversible Zersetzung von 15 bereits nach 30 min vollständig. Deshalb war mit unseren apparativen Möglichkeiten eine Absicherung der Resultate durch parallel laufende  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen nicht möglich.

#### Divinylglyoxal und Methylvinylglyoxal\*\*

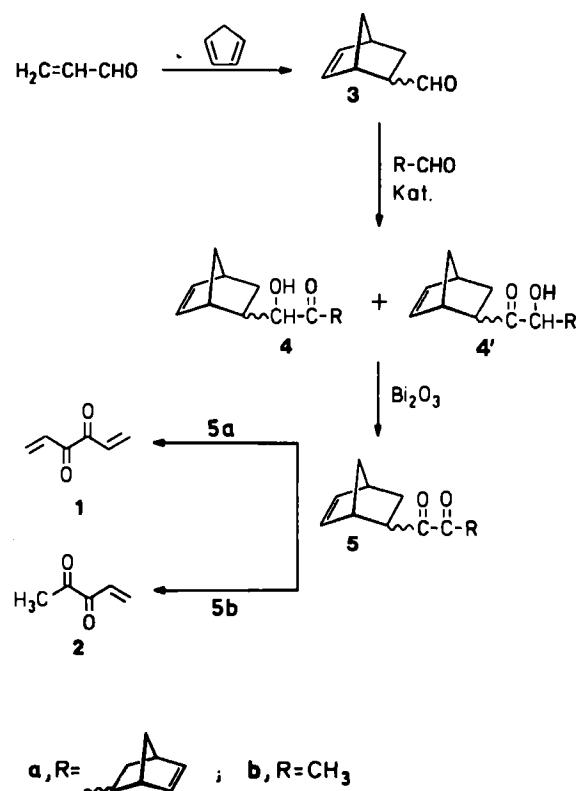
Von Roland Kramme, Hans-Dieter Martin\*, Bernhard Mayer und Ralf Weimann  
Professor Edgar Heilbronner zum 65. Geburtstag gewidmet

Der Zusammenhang zwischen spektroskopischen und konformativen Eigenschaften bei 1,2-Diketonen ist Gegen-

[\*] Prof. Dr. H.-D. Martin, Dipl.-Chem. R. Kramme, Dr. B. Mayer, Dipl.-Chem. R. Weimann  
Institut für Organische Chemie I der Universität  
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[\*\*] Kleine und mittlere Ringe, 57. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. – 56. Mitteilung: M. Kummer, G. Martin, H.-D. Martin, *Angew. Chem.* 98 (1986) 995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1018.

stand zahlreicher Arbeiten der letzten Jahre<sup>[1,2]</sup>. Damit verbunden ist die Frage nach der Farbigkeit dieses einfachen organischen Chromophors. Offenkettige, aliphatische 1,2-Diketone mit unsubstituierten Vinylgruppen waren jedoch bisher präparativ nicht zugänglich. Nur im Falle der (Alkylvinyl)-Derivate erhielt man die Diketone in schlechten Ausbeuten (2–10%)<sup>[3a]</sup>. Methylvinylglyoxal (4-Penten-2,3-dion) 2 ist als signifikanter Bestandteil der Dionfraktion bei der troposphärischen Photooxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen postuliert worden<sup>[3b]</sup>. Da wir bereits Cyclobutendion durch Gasphasenpyrolyse herstellen konnten<sup>[4]</sup>, zogen wir diese Methode auch zur Synthese von Divinylglyoxal (1,5-Hexadien-3,4-dion) 1 und Methylvinylglyoxal (4-Penten-2,3-dion) 2 heran.



Die zu pyrolyzierenden Dione **5** wurden im wesentlichen nach Stetter et al. synthetisiert<sup>[5]</sup>. Der bicyclische Aldehyd **3** wurde als *endo/exo*-Gemisch durch Diels-Alder-Reaktion aus Cyclopentadien und Acrolein erhalten. Aus **3** konnten unter Thiazoliumsalz-Katalyse die Acyloine **4** und **4'** dargestellt werden, die sich in essigsaurer Lösung mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  zu den 1,2-Diketonen **5**<sup>[6]</sup> oxidieren ließen. Gasphasenpyrolyse von **5a** bzw. **5b** bei  $600^\circ\text{C}/0.01$  Torr ergab **1** bzw. **2** in Ausbeuten von 81 bzw. 89%<sup>[7]</sup>.

Die Verbindungen **1** und **2** sind ausgezeichnete Dienophile. Mit Cyclopentadien beispielsweise werden bei Raumtemperatur hochstereosektiv die *endo*-Produkte gebildet: **5a** > 98% als Diastereomerengemisch aus *meso*- und D,L-Form; **5b** ≈ 90%<sup>[6]</sup>.

Die UV-Spektren flexibler 1,2-Diketone weisen in der Regel ein Maximum zwischen 350 und 450 nm auf; weitere bathochrome Verschiebungen durch unterschiedliche Effekte werden beobachtet<sup>[4]</sup>. Demzufolge sind alle diese Verbindungen farblos oder hellgelb bis orange. Die Lage des  $\pi\pi^*$ -Maximums wird beträchtlich durch den Torsionswinkel zwischen den beiden Carbonylgruppen beeinflußt. Dieser Effekt läßt sich zur Konformationsanalyse von Glyoxal-Derivaten nutzen, da speziell für aliphatische 1,2-Di-

ketone eine gut untersuchte Abhängigkeit zwischen der Wellenzahl des Übergangs und dem Torsionswinkel besteht<sup>[2]</sup>.

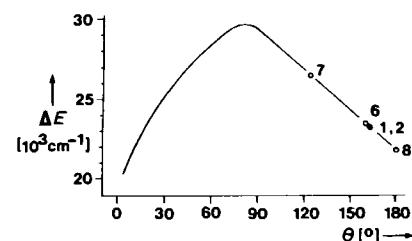


Abb. 1. Absorptionsmaxima als Funktion des Torsionswinkels  $\theta$  zwischen den Carbonylgruppen: **1** und **2** ca.  $165^\circ$ , Di-*tert*-butylglyoxal (2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-hexandion) **7**  $122^\circ$  [2], Dimethylglyoxal (Biacetyl) **6**  $160^\circ$  [2], Glyoxal **8**  $180^\circ$  [2]. (Der linke Ast der Kurve wird nicht in Betracht gezogen, da die syniperiplanare Anordnung bei offenkettigen Dionen entfällt.)

Aus Abbildung 1 kann für **1** und **2** mit der gemessenen Absorption bei ca.  $23000 \text{ cm}^{-1}$  ein Torsionswinkel CO-CO von ca.  $165^\circ$  abgelesen werden. Dieser Winkel entspricht einer nahezu antiperiplanaren Dicarbonyleinheit – in Einklang mit der gelben Farbe von **1** und **2**.

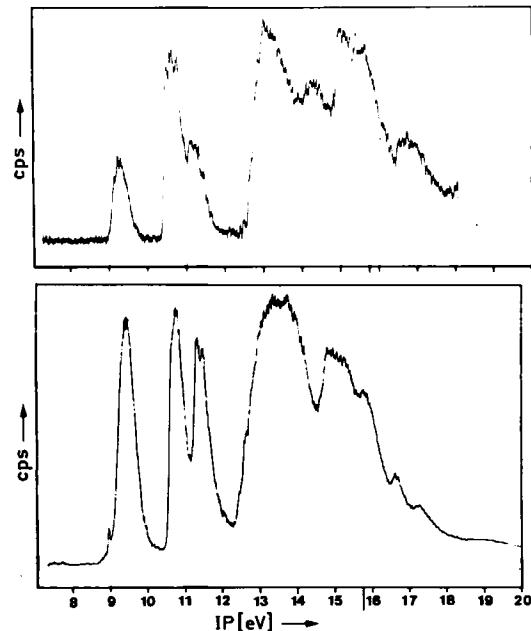


Abb. 2. He(Iα)-Photoelektronenspektren von **1** (oben) und **2** (unten).

Weitere Einblicke in die elektronischen Eigenschaften von **1** und **2** ergaben photoelektronenspektroskopische Untersuchungen (Abb. 2). Die gemessenen Ionisierungsenergien sind zusammen mit der Zuordnung im Rahmen der MNDO-<sup>[8]</sup>, MINDO/3-<sup>[9]</sup> und HAM/3-Modelle<sup>[10]</sup> in Tabelle 1 angegeben. Dabei wird die Gültigkeit des Koopmans-Theorems vorausgesetzt<sup>[11]</sup>. Ein Vergleich mit den Daten bekannter 1,2-Diketone ergibt Folgendes: Beim Übergang von Biacetyl über **2** nach **1** bleibt die Aufspaltung zwischen  $n_+$  und  $n_-$  unverändert ( $n_+$  und  $n_-$  sind die durch hyper- bzw. homokonjugative Wechselwirkung gebildeten  $n$ -Kombinationen). Mit ca. 1.9 eV liegt  $\Delta n$  in der Mitte des üblichen Bereichs<sup>[12]</sup>. Bemerkenswert ist die Intensitätsverteilung im PE-Spektrum von **1**: Sie beträgt annähernd 1:2:1. Dies läßt den Schluß zu, daß die Ionisierungsbande bei 10.78 eV im Einklang mit den theoreti-

schen Voraussagen von zwei  $\pi$ -Ionisierungsvorgängen hervorruht, die im Spektrum nicht aufgelöst wiedergegeben werden. Die  $\pi$ -Orbitale der beiden Vinylglyoxale **1** und **2** sind hinsichtlich ihrer Ionisierungsenergie mit dem  $\pi$ -Orbital von Acrolein vergleichbar. Aus den Ionisierungsenergien  $I_{\text{1}}^{\text{m}}$  für **1** und **2** und den für zwei Torsionswinkel Vinyl-CO ( $0^\circ$ ,  $51^\circ$ ) berechneten Orbitalenergien von **1** (Tabelle 1) kann folgender Schluß gezogen werden: Die Vinylgruppe ist in ihrer Auswirkung auf das  $n_+$ - und  $n_-$ -Niveau einer Methylgruppe vergleichbar, und die  $n$ -Ionisierungsenergien zeigen keine signifikante Abhängigkeit vom Vinyl-CO-Torsionswinkel.

Tabelle 1. Ionisierungsenergien  $I_{\text{1}}^{\text{m}}$  [eV] (Fehler  $\pm 0.03$  eV) von **1** und **2**. Zuordnungen gemäß MNDO, MNDO/3 und HAM/3. Torsionswinkel CO-CO stets  $165^\circ$ . A: Torsionswinkel Vinyl-CO  $0^\circ$ . B) Torsionswinkel Vinyl-CO optimiert; andere Parameter MNDO- bzw. MNDO/3-optimiert; HAM/3-Rechnungen mit MNDO-optimierten Parametern.

$I_{\text{1}}^{\text{m}}$	MNDO A	MNDO B	MINDO/3 A	MINDO/3 B	HAM/3 A	HAM/3 B [a]
<b>1</b>						
9.33 $n_+$	10.28	10.28	8.99	8.99	9.23	9.29
10.78 $\pi$	10.67	10.72	10.60	10.60	10.16	10.16
	10.68	10.73	10.63	10.63	10.19	10.28
11.25 $n_-$	12.47	12.48	11.30	11.30	11.13	11.29
<b>2</b>						
9.42 $n_+$	10.28	10.28	9.09	9.11	9.33	9.33
10.78 $\pi$	10.72	10.72	10.66	10.63	10.34	10.34
11.32 $n_-$	12.37	12.37	11.23	11.23	11.15	11.15

[a] Bei **1** Torsionswinkel Vinyl-CO  $51^\circ$ .

### Arbeitsvorschrift

In einer Vakuumapparatur (Kleinrohrofen mit Quarzrohr, vier damit verbundene Kühlstellen) werden **5a** und **5b** bei  $600^\circ\text{C}$  und 0.01 bis 0.02 Torr pyrolysiert. Die dem Ofen unmittelbar benachbarten Kühlstellen, in denen sich die Produkte sammeln, werden auf  $-78^\circ\text{C}$  (Kühlstelle 1) und  $-178^\circ\text{C}$  (Kühlstelle 2) gekühlt. Das Vorratsgefäß wird auf  $110^\circ\text{C}$  (**5a**) bzw. auf  $60^\circ\text{C}$  (**5b**) aufgeheizt. Nach ca. 2 h ist das Edukt **5** aus dem Vorratsgefäß verschwunden; in Kühlstelle 1 befindet sich das Dion **1** (81%) bzw. **2** (89%), in Kühlstelle 2 Cyclopentadien.

Eingegangen am 6. Juni 1986 [Z 1809]

### CAS-Registry-Nummern:

1: 104910-78-3 / 2: 91238-45-8 / 5a: 74895-76-4 / 5b: 104910-80-7.

- [1] R. Isaksson, T. Lilje fors, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1983, 1351.
- [2] P. L. Verheydt, H. Cefontain, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1982, 1541.
- [3] a) S. L. T. Thuan, J. Wieman, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. C* 272 (1971) 233; b) P. B. Shepson, E. O. Edney, E. W. Corse, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 4122.
- [4] B. Albert, C. Heller, R. Iden, G. Martin, H.-D. Martin, B. Mayer, A. Ofring, *Isr. J. Chem.* 25 (1985) 74.
- [5] H. Stetter, R. Y. Ramsch, H. Kuhlmann, *Synthesis* 1976, 733; H. Stetter, G. Dämbkes, *ibid.* 1977, 1403; 1980, 309.
- [6] meso- und D,L-Form von Bis(*endo*-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)ethan-dion **5a**:  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.38$  (m; 7-H<sub>a</sub>, 7-H<sub>b</sub>, 3-H<sub>a</sub>), 1.75 (m; 3-H<sub>b</sub>), 2.90 (m; 4-H), 3.19 (m; 1-H), 3.65 (m; 2-H), 5.73 (m; 6-H), 6.20 (m; 5-H). 40:60-Gemisch aus *endo*- und *exo*-1-(Bicyclo-[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-1,2-propandion **5b**:  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.2-1.6$  (m; *endo*: 3'-H<sub>a</sub>, 7'-H<sub>a</sub>, 7'-H<sub>b</sub>; *exo*: 3'-H<sub>a</sub>, 7'-H<sub>a</sub>, 7'-H<sub>b</sub>), 1.7-2.1 (m; *endo*: 3'-H<sub>a</sub>; *exo*: 3'-H<sub>a</sub>), 2.33 (s; *endo*:  $\text{CH}_3$ ), 2.37 (s; *exo*:  $\text{CH}_3$ ), 2.9-3.2 (m; *endo*: 4'-H; *exo*: 1'-H, 2'-H<sub>a</sub>, 4'-H), 3.30 (bs; *endo*: 1'-H), 3.5-3.8 (dt; *endo*: 2'-H<sub>a</sub>), 5.8 (dd; *endo*: 6'-H), 6.2-6.4 (m; *endo*: 5'-H; *exo*: 5'-H, 6'-H).
- [7] **1** wurde zum 3,4-Hexandion hydriert (Pd/C), das mit authentischem Material identisch war. — **1**:  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.0-7.2$  (ABC-m; 6 H, Vinyl-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 130.1$  (d; C-2, C-5), 133.0 (t; C-1, C-6), 189.0 (s; C-3, C-4). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1690 \text{ cm}^{-1}$  (C=O). UV (Acetonitril):  $\lambda = 434$  ( $\epsilon = 19$ ). — **2**:  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.0-7.3$  (ABC-m; 3 H, Vinyl-H), 2.47 (s; 3 H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.2$  (q; C-1), 128.7 (d; C-4), 133.1 (t; C-5), 186.8 (s; C-3).

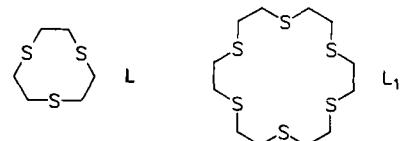
197.9 (s; C-2). IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1715$  (C=O), 1690 (C=O)  $\text{cm}^{-1}$ . UV (Acetonitril):  $\lambda = 436$  ( $\epsilon = 20$ ).

- [8] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899, 4907.
- [9] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1285.
- [10] L. Åsbrink, C. Fridh, E. Lindholm, *Chem. Phys. Lett.* 52 (1977) 63, 69, 72.
- [11] T. A. Koopmans, *Physika* 1 (1933) 104.
- [12] D. Dougherty, P. Brint, S. P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5597.

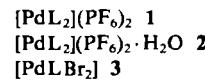
### Schwache Pd $\cdots$ S-Wechselwirkungen in Palladium(II)-Komplexen mit 1,4,7-Triithiacyclonanonan als Ligand\*\*

Von Karl Wieghardt\*, Heinz-Josef Küppers, Eleonore Raabe und Carl Krüger

Die neungliedrigen Ringe von 1,4,7-Triazacyclonanonan (tacn) und 1,4,7-Triithiacyclonanonan (**L**) sind hervorragend geeignet, eine oder zwei Flächen in oktaedrischen Komplexen von Übergangsmetallen zu besetzen. Die thermodynamische und kinetische Stabilität derartiger Komplexe ist sehr groß (makrocyclischer Effekt). Es erschien daher interessant, das Koordinationsverhalten dieser dreizähnigen Liganden gegenüber Metallzentren, die aufgrund ihrer Elektronenstruktur eine quadratisch-planare Koordination bevorzugen (z. B. Pd $^{II}$ , Pt $^{II}$ ), zu untersuchen. So konnten wir zeigen<sup>[1]</sup>, daß in  $[\text{Pt}(\text{tacn})_2]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tatsächlich eine quadratisch-planare PtN<sub>4</sub>-Anordnung mit zwei nur zweifach koordinierten Makrocyclen vorliegt<sup>[2]</sup>.



Es ist bekannt, daß **L**<sup>[3]</sup> im festen Zustand<sup>[4]</sup> und in Lösung *endo*-Konformation hat: Alle drei S-Donoren liegen auf der gleichen Seite des Neunrings. Es sind also ideale Voraussetzungen für die oktaedrische Koordination eines Metallzentrums durch zwei Moleküle **L** gegeben. Wir berichten nun über die Komplexchemie von **L** mit Pd $^{II}$ , über die Kristallstrukturen der Komplexe **1** (grün), **2** (blau) und **3** (braun) sowie über deren Elektronenspektren. Schröder et al.<sup>[5]</sup> haben kürzlich im gelb-braunen Komplex  $[\text{PdL}_1](\text{BPh}_4)_2$  zwei schwache, axiale Pd $\cdots$ S-Wechselwirkungen (Pd $\cdots$ S: 3.273(2) Å) neben vier normalen, äquatorialen Pd-S-Bindungen (Pd-S: 2.311(1) Å) nachgewiesen. Der PdS<sub>6</sub>-Chromophor führt zu einer gelb-braunen Farbe, während **1** grün und **2** blau ist.



Pd $^{II}$ -acetat reagiert in wasserfreiem Methanol mit **L** im Überschuß zu einer klaren, grünen Lösung, aus der nach

[\*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. H.-J. Küppers  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum  
Dr. E. Raabe, Prof. Dr. C. Krüger  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Postfach 101325, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr I

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der Degussa AG ( $K_2[\text{PdCl}_4]$ ) gefördert.