

Herrn Prof. Dr. S. FALLAB sind wir für sein Interesse und für wertvolle Diskussionsbeiträge zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. B. PRIJS danken wir für die sorgfältige Korrektur des Manuskripts.

SUMMARY

The stoichiometry and the kinetics of the autoxidation of vanadium(IV)-picolinic acid complexes are studied. Oxygen is reduced to H_2O_2 , a stable peroxovanadate being formed as end product.

The autoxidation rate is greatly decreased by cyanide. The inhibition is competitive to the formation of the oxygen complex. The proposed mechanism accounts for all the experimental results. From the investigation in D_2O solution we conclude that the rate determining step can not be a H-transfer; it probably consists in an electron transfer.

Institut für Anorganische Chemie
Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] TH. KADEN, D. WALZ & S. FALLAB, *Helv.* **43**, 1639 (1960); TH. KADEN & S. FALLAB, *Helv.* **44**, 714 (1961); TH. KADEN & S. FALLAB in «Advances in Chemistry of Coordination Compounds», New York 1961, S. 654.
- [2] O. BEKÂROGLU & S. FALLAB, *Helv.* **46**, 2120 (1963); B. ERDEM & S. FALLAB, *Chimia* **19**, 463 (1965).
- [3] W. REYNOLDS & R. LUMRY, *J. chem. Physics* **23**, 2460 (1955).
- [4] J. SILVERMANN & R. DODSON, *J. physic. Chemistry* **56**, 846 (1952).
- [5] J. HUDIS & R. DODSON, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 911 (1956).
- [6] J. HALPERN, *Quart. Rev.* **15**, 207 (1961).
- [7] TH. KADEN & S. FALLAB, *Chimia* **20**, 52 (1966).
- [8] J. KINNUNEN & B. WENNERSTRAND, *Chemist-Analyst* **46**, 92 (1957).
- [9] F. ROSSOTTI & H. ROSSOTTI, *Acta chem. scand.* **10**, 957 (1956); G. SCHWARZENBACH & G. GEIER, *Helv.* **46**, 966 (1963).
- [10] J. KOLTOFF & K. IZUTSU, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1275 (1960).
- [11] D. GLASOE & F. LONG, *J. physic. Chemistry* **64**, 188 (1960).
- [12] A. FROST & R. PEARSON, «Kinetics and Mechanisms», New York 1961, S. 172.
- [13] F. HABER & J. WEISS, *Proc. Roy. Soc. [A]* **147**, 332 (1934).
- [14] L. ORGEL, «An Introduction to Transition Metal Chemistry», New York 1960, S. 146.
- [15] C. BALLHAUSEN & H. GRAY, *Inorg. Chemistry* **7**, 111 (1962).
- [16] R. BELL, «The Proton in Chemistry», New York 1959, S. 189.

229. Nickel- und Palladiumkomplexe mit Phosphinothioäthern

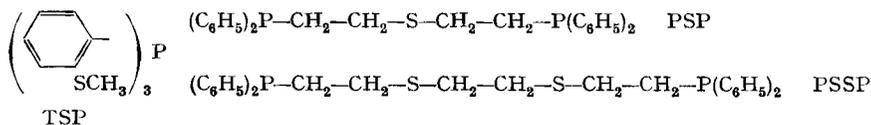
von G. Degischer und G. Schwarzenbach

(20. VII. 66)

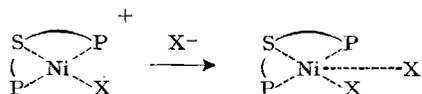
In unserem Laboratorium beschäftigen wir uns seit mehreren Jahren mit Mercaptophosphinen $R_{3-x}P(-CH_2-CH_2-SH)_x$ mit $R = H, C_2H_5, C_6H_5$ und $x = 1, 2, 3$. Die Anionen dieser Verbindungen bieten den Metallatomen neben P anionischen Mercapto-S an, und wenn die Ligandatome koordinieren, kommt es zur Ausbildung von Chelat-5-Ringen [1]. Die äusserst stabilen Komplexe der d^8 -Ionen (Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} , Au^{III}) dieser Liganden sind ohne Ausnahme diamagnetisch und quadratisch

planar gebaut. Deren Zentralatome zeigen keinerlei Tendenz, noch weitere Ligand-
atome anzulagern unter Übergang in den 5- oder 6fach koordinierten Zustand.
Andererseits besitzt aber der bereits koordinierte Mercaptoschwefel die Fähigkeit,
sich an ein weiteres Metall-Ion anzulagern, wobei Polynucleare entstehen¹⁾.

Wesentlich anders verhalten sich Chelatliganden, welche neben Phosphin-P
Äther-S als Ligandatome aufweisen. Der erste Komplexbildner von diesem Typ ist
kürzlich in der Literatur aufgetaucht [3], nämlich das Tris-(*o*-methylthio-phenyl)-
phosphin (TSP), was uns veranlasst, kurz über die Komplexe zu berichten, welche wir
mit Bis-(diphenylphosphinoäthyl)-sulfid (PSP) und mit 1,2-Bis-(diphenylphosphino-
äthylthio)-äthan (PSSP) erhalten haben.



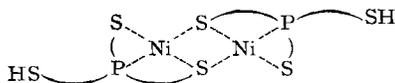
Der terdentate Ligand Bis-(diphenyläthyl)-sulfid (PSP) liefert aus alkoholischer
Lösung mit Nickelhalogenid schön kristallisierte, diamagnetische Addukte $\text{Ni}(\text{PSP})\text{X}_2$,
von denen bisher das Jodid sauber analysiert worden ist (s. Tabelle). Das Chlorid und
Bromid sind blau, und das Jodid ist grün. Diese Verbindungen gehen als 1:1-Elektro-
lyte in Lösung unter auffallender Farbänderung, denn das Lösungsspektrum ist
jeweils ganz anders als das Reflexionsspektrum des Festkörpers. Die Lösungen ent-
halten Kationen der Formel $[\text{Ni}(\text{PSP})\text{X}]^+$, zweifellos quadratische Komplexe mit
roter ($\text{X} = \text{Cl}$) bis violetter ($\text{X} = \text{J}$) Farbe. Beim Einengen der Lösungen entstehen
wieder die andersfarbigen Festkörper, so dass offensichtlich beim Kristallisieren das
ionische Halogen unter Koordination an das Metall eingebaut wird. Wir glauben, dass
dabei das Metall 5fach koordiniert ist (tetragonale Pyramide oder trigonale Bi-
pyramide):



Der Komplex $\text{Ni}(\text{PSP})\text{J}_2$ ist nämlich mit $\text{Co}(\text{PSP})\text{J}_2$ isotyp (Debyeogramm), und
letzteres löst sich in Nitrobenzol ohne Farbänderung als Nichtelektrolyt, so dass Co
die Koordinationszahl 5 haben muss. Es ist allerdings nicht ganz ausgeschlossen, dass
beim Entstehen des festen $\text{Ni}(\text{PSP})\text{X}_2$ aus den Ionen in der Lösung das zweite
Halogen in Brückenstellung zwischen je zwei Ni eingelagert wird und das Metall dann
die Koordinationszahl 6 bekommt.

Aus der alkoholischen Lösung der Komplexe fallen mit NaClO_4 kristallisierte
Perchlorate $[\text{Ni}(\text{PSP})\text{X}]\text{ClO}_4$ und mit Tetraphenylborat die Salze $[\text{Ni}(\text{PSP})\text{X}]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$

¹⁾ Das Gesagte wird sehr schön demonstriert durch den 1:1-Nickel(II)-Komplex von Tris-(mer-
captoäthyl)-phosphin ($x = 3$), welcher dimer ist, gemäss folgender Formel:

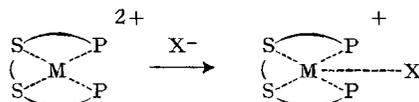


Einer der Mercaptoschwefel wird also überhaupt nicht koordiniert, obschon er ein gutes Ligand-
atom wäre [2].

aus. Diese ebenfalls diamagnetischen Verbindungen haben zweifellos ionischen Aufbau, und deren Farbe entspricht den Lösungsspektren, die auch mit den Spektren der Lösungen der Halogenide $\text{Ni}(\text{PSP})\text{X}_2$ identisch sind. Man kann die vom terdentaten Liganden PSP nicht besetzte vierte Koordinationsstelle am quadratisch umgebenen Nickel auch mit SCN^- und Thioharnstoff besetzen.

Ausgehend vom Palladium(II)-halogenid entstehen analoge Komplexe, von denen aber lediglich das Jodid kristallin erhalten wurde. Das rotbraune $\text{Pd}(\text{PSP})\text{J}_2$ ist mit $\text{Ni}(\text{PSP})\text{J}_2$ isotyp (und wie vermerkt auch mit $\text{Co}(\text{PSP})\text{J}_2$) und löst sich wiederum unter Veränderung des optischen Verhaltens als 1:1-Elektrolyt. Von den Salzen $[\text{Pd}(\text{PSP})\text{X}]\text{ClO}_4$ sind alle drei Halogenokomplexe ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) kristallin erhalten worden, und man kann auch die entsprechenden Tetraphenylborate leicht herstellen. Von $[\text{Pd}(\text{PSP})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ gibt es zwei feste Modifikationen, von denen die eine mit $[\text{Ni}(\text{PSP})\text{Cl}]\text{ClO}_4$, $[\text{Ni}(\text{PSP})\text{Br}]\text{ClO}_4$ und $[\text{Pd}(\text{PSP})\text{Br}]\text{ClO}_4$ isotyp ist; hingegen hat $[\text{Pd}(\text{PSP})\text{J}]\text{ClO}_4$ eine andere Kristallstruktur.

Der quadridentate Ligand 1,2-Bis-(diphenyläthylthio)-äthan (PSSP) ist noch nicht so eingehend untersucht worden. Er bildet diamagnetische komplexe Kationen $[\text{M}(\text{PSSP})]^{2+}$ mit zweifellos quadratischer Koordination. Es sind vom Nickel das Perchlorat $[\text{Ni}(\text{PSSP})](\text{ClO}_4)_2$ und vom Palladium das Bromopalladat $[\text{Pd}(\text{PSSP})][\text{PdBr}_4]$ und das Jodopalladat $[\text{Pd}(\text{PSSP})][\text{PdJ}_4]$ hergestellt worden. Wenn Halogen als Gegenion des komplexen Kations verwendet wird, so kommt es wieder zu dessen Koordination an das Metall:



Das diamagnetische $\text{Ni}(\text{PSSP})\text{J}_2$ ist nur ein 1:1-Elektrolyt (in Nitrobenzol), und auch im Kation $[\text{Ni}(\text{PSSP})\text{J}]^+$ dürfte das Metall die Koordinationszahl 5 betätigen. Man kann die Aufnahme eines einzigen Jod-Ions durch das gelbe Kation $[\text{Ni}(\text{PSSP})]^{2+}$ sehr schön konduktometrisch verfolgen, wenn man das Perchlorat in Nitrobenzol mit einer Lösung von $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ titriert, wobei zugleich die gelbe Farbe in Violett übergeht.

Im Gegensatz zu den Mercaptophosphinkomplexen haben die Zentralatome Ni und Pd in den Komplexen $[\text{M}(\text{PSP})\text{X}]^+$ bzw. $[\text{M}(\text{PSSP})]^{2+}$ die Tendenz, noch ein weiteres Ligandatome anzulagern, nämlich Cl^- , Br^- oder J^- , und zwar offenbar nur ein einziges Halogen-Ion, so dass in den Addukten das Metall die Koordinationszahl 5 aufweist. Die Koordinationszahl 5 ist in den letzten Jahren bei d^8 -Ionen schon mehrfach beobachtet worden, nämlich bei den Komplexen mit dem Liganden Tris-(*o*-methylthio-phenyl)-phosphin (TSP) [3] und, wie vor allem VENANZI [4] zeigte, bei denjenigen mit Tris-(*o*-diphenylphosphinophenyl)-phosphin und Tris-(*o*-diphenylarsinophenyl)-arsin, welche nach demselben Prinzip gebaut sind wie TSP. Die Donoratome dieser Liganden müssen in den Komplexen in den Ecken einer trigonalen Pyramide sitzen, was die einzig sterisch mögliche Anordnung ist, und damit hat man das Auftreten der Koordinationszahl 5 in Zusammenhang gebracht, denn durch zusätzliche Anlagerung eines unidentaten Liganden, wie Halogen, wird die Koordination zur trigonalen Bipyramide ergänzt. Unsere neuen Komplexbildner PSP und PSSP sind aber viel flexibler als TSP und das Tetraphosphin und Tetraarsin von VENANZI, so dass kein sterischer Grund zur Ausbildung einer trigonalen Pyramide besteht. Dass

Zusammenstellung der hergestellten Verbindungen

Formel	Farbe	Fig	Smp. (unkorr.)	Zusammensetzung in % (in Klammern der berechnete Wert)
PSP $C_{23}H_{38}P_3S$	farblos	458,52	63°	C 73,41 (73,35) H 6,16 (6,15) P 13,31 (13,51)
PSSP $C_{30}H_{32}P_2S_2$	farblos	518,64	121°	C 69,03 (69,47) H 6,43 (6,22) P 11,50 (11,94) S 12,64 (12,36)
Ni(PSP) J_2	dunkelgrün	771,02	228°	Ni 8,0 (7,6) P 7,8 (8,0) S 3,9 (4,1)
Pd(PSP) J_2	rotbraun	818,74	242°	Pd 12,99 (12,99) P 7,60 (7,56) S 3,91 (3,91)
Ni(PSP)Cl(ClO_4)	rot	652,17	230°	Ni 8,95 (9,00) P 9,48 (9,50) C 51,47 (51,47)
Ni(PSP)Cl[$B(C_6H_5)_4$]	rot	871,93	204°	Ni 6,88 (6,73) P 7,26 (7,11) S 3,44 (3,67)
Ni(PSP)Br(ClO_4)	rotviolett	696,61	240°	Ni 8,53 (8,42) P 8,81 (8,89)
Ni(PSP)Br[$B(C_6H_5)_4$]	rotviolett	916,38	185°	Ni 6,51 (6,40) P 6,76 (6,76) C 68,18 (68,15)
Ni(PSP)J(ClO_4)	violett	743,63	228–230°	Ni 8,14 (7,89) P 8,62 (8,33) S 4,66 (4,31)
Ni(PSP)J[$B(C_6H_5)_4$]	violett	963,34	175°	Ni 6,4 (6,1) P 6,38 (6,43) S 3,10 (3,33)
Pd(PSP)Cl(ClO_4)	gelb	699,82	238°	Pd 14,95 (15,2) P 8,7 (8,85)
Pd(PSP)Cl[$B(C_6H_5)_4$]	blassgelb	919,60	207°	Pd 11,74 (11,57) P 6,92 (6,74)
Pd(PSP)Br(ClO_4)	gelb	744,30	237°	Pd 14,41 (14,30) P 8,30 (8,32) C 45,43 (45,18)
Ni(PSSP) J_2	dunkelbraun	831,14	190° (Zers.)	Ni 7,05 (7,06) P 7,33 (7,45)
Ni(PSSP) (ClO_4) $_2$	braun	776,28	236°	Ni 7,72 (7,56) P 7,79 (7,98) S 8,10 (8,26)
Pd(PSSP) [PdBr $_4$]	dunkelgelb	1051,11	284° (Zers.)	Pd 20,42 (20,24) P 5,94 (5,89) C 35,37 (34,28)
Pd(PSSP)[PdJ $_4$]	orange	1239,09	288° (Zers.)	Pd 16,7 (17,1) P 5,07 (4,99)

sich trotzdem Komplexe mit der Koordinationszahl 5 bilden, ist deshalb sehr bemerkenswert.

Die Tabelle gibt eine Übersicht über die Komplexe, für welche bereits gute analytische Daten vorliegen. Auch die metallfreien Liganden wurden in die Tabelle aufgenommen.

Diese Arbeiten wurden durch den SCHWEIZ. NATIONALFONDS unterstützt (Projekt Nr. A 223/2843).

SUMMARY

A new terdentate ligand bis-(diphenylphosphinoethyl)-sulfide (PSP) and a new quadridentate ligand 1,2-bis-(diphenylphosphinoethylthio)-ethane (PSSP) (structures see page 1928) have been synthesized and their Ni^{II}- and Pd^{II}-complexes have been studied. There is good evidence that the metal has coordination number five in some of these complexes containing halogen (Cl, Br, J).

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. AREGGER, Dissertation ETH, Zürich 1963; G. SCHWARZENBACH, *Chemické Zvesti* 19, 200 (1965).
 [2] RITA GRÖNBÄCK, erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.
 [3] G. DYER & D. W. MEEK, *Inorg. Chemistry* 4, 1398 (1965).
 [4] L. M. VENANZI, *Angew. Chemie* 76, 621 (1964).

230. Fluorénacènes et fluorénaphènes Synthèses dans la série des indéno-fluorènes X [1] Exo-*cis*-fluorénaphène

par Louis Chardonens et Henri Chardonens

(22 VII 66)

Le dihydro-5,8-indéno[2,1-c]fluorène (X) (exo-*cis*-fluorénaphène en nomenclature abrégée [2]) a été décrit pour la première fois par DEUSCHEL [3], qui l'a obtenu en 6 étapes à partir de l'indène, sous forme d'aiguilles incolores fusibles à 140–142°. Plus récemment, ALTMANN & GINSBURG [4] ont amélioré la synthèse, qui aboutit en 4 étapes à partir de l'indanone-1 au même hydrocarbure, plus pur, de F. 144–145° (rdt global 1,9–9,4%). Entre temps [5], nous en avons élaboré une synthèse indépendante, représentée par la suite de formules ci-dessous.

La propiophénone (I) est réduite par l'aluminium amalgamé en diphenyl-3,4-hexane-diol-3,4 (II), que l'on déshydrate directement suivant HAUSMANN & SMITH [6] en diphenyl-3,4-hexadiène-2,4 (III) (rdt 30% de la théorie, rapporté à la propiophénone mise en œuvre). L'addition d'anhydride maléique au diène III donne l'anhydride de l'acide diméthyl-3,6-diphényl-4,5-cyclohexène-4-dicarboxylique-1,2 (IV), qui, par chauffage avec du soufre, est déshydrogéné en anhydride diméthyl-3,6-