

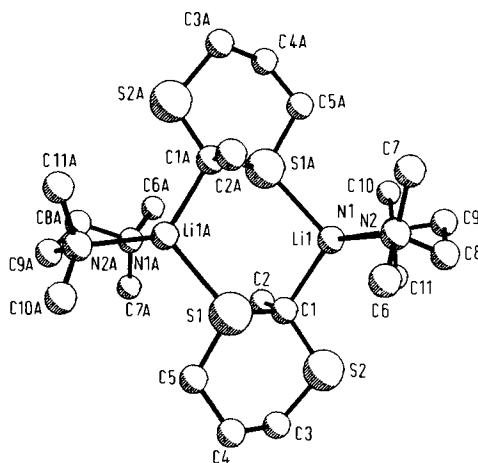
[10] Pyrolyseofen direkt mit Tieftemperaturzelle (Displex Closed Cycle Refrigeration System CSA 202 der Firma Air Products) gekoppelt;  $780^{\circ}\text{C}/10^{-5}$  Torr; Pyrolyserohr aus Quarz ( $8 \times 50$  mm); Distanz Ofenausgang – Fenster 50 mm.

[11] Phospha- und Arsabenzol: *A. J. Ashe, III*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3293 (1971); Stibabenzol: *ibid.* **93**, 6690 (1971); Zusammenfassung: *Acc. Chem. Res.* **11**, 153 (1978).

[12] Licht der Wellenlänge 254 oder 320 nm. Vermutlich wandelt sich Silabenzol hierbei in Dewar-Silabenzol um (neue Banden bei  $\nu = 559, 591, 689, 728, 761, 818, 1084, 1263, 1890, 2142 \text{ cm}^{-1}$ ). Silicium begünstigt aufgrund der bevorzugten  $\text{sp}^3$ -artigen Hybridisierung die Dewar-Form mit Si in Brückenkopfposition. Nach STO-3G-Rechnungen ([1b]; *R. O. W. Baumgärtner, G. Maier, M. T. Reetz*, unveröffentlicht) ist der Energieunterschied zwischen monocyclischer und Dewar-Form von 75.7 kcal/mol bei Benzol/Dewar-Benzol auf 29.5 kcal/mol bei Silabenzol/Dewar-Silabenzol erniedrigt.

[13] Bei 37 K, wenn die Argon-Matrix weich genug ist, um intermolekulare Reaktionen zuzulassen, ist Silabenzol noch existenzfähig. Nach Aufwärmen auf  $\approx 80$  K – Argon dampft dabei völlig ab – ist zwar noch Propen, aber kein (4) mehr zu beobachten.

[14] *B. Schlegel, S. Wolfe, K. Mislow*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 246.



Wipff, K. Demuynck, Helv. Chim. Acta 60, 1239 (1977); N. D. Epotis, R. L. Yates, F. Bernardi, S. Wolfe, J. Am. Chem. Soc. 98, 5435 (1976).

[4] In der neuesten Ausgabe des Cambridge Crystallographic Data File sind 13 Dithian-Strukturen enthalten.

[5] a) Vgl. die Struktur von Li-Bicyclo[1.1.0]butan · TMEDA: R. P. Zerger, G. D. Stucky, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 44; b) siehe Li-TMEDA-Komplexe im Cambridge Crystallographic Data File.

[6] Eine Untersuchung der Abstände zwischen zweibindigem Schwefel und nicht daran gebundenen Atomen zeigt, daß starke Wechselwirkungen mit Elektrophilen bevorzugt in Richtung eines  $sp^3$ -Elektronenpaars bestehen: R. E. Rosenfield, Jr., R. Parthasarathy, J. D. Dunitz, J. Am. Chem. Soc. 99, 4860 (1977).

[7] Experimentelle Informationen (X-X-Elektronendichteverteilungskonturen [8]) über die Natur der Bindung in Komplexen vom Typ (2) und weitere Einzelheiten über die Struktur: D. Seebach, J. D. Dunitz et al., noch unveröffentlicht.

[8] P. Coppens, Angew. Chem. 89, 33 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 32 (1977).

## $\mu$ -Alkylthio- und $\mu$ -Arylthio- $\mu$ -chloro-dicarbonyl-bis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium, zweikernige Rhodiumkomplexe mit unterschiedlichen Brückenliganden<sup>[\*]</sup>

Von *Herbert Schumann, Guy Cielusek* und *Joachim Pickardt<sup>†</sup>*

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Carbonylrhodiumkomplexe mit Schwefelbrücken lassen sich durch Umsetzung von Tetracarbonyl-di- $\mu$ -chlorodirhodium mit Alkalimetallthiolaten einfach und in guten Ausbeuten darstellen<sup>[1]</sup>. Unabhängig vom Mengenverhältnis der Ausgangskomponenten werden immer beide Chlor- durch Schwefelbrücken ersetzt; diese sind stabiler gegenüber Angriffen brückenspaltender nucleophiler Liganden<sup>[2]</sup>. Komplexe mit einer Chlor- und einer Schwefelbrücke konnten bisher lediglich als Zwischenstufen in Austauschreaktionen IR-spektroskopisch als wahrscheinlich erkannt<sup>[3]</sup> und vermutet werden<sup>[4]</sup>.

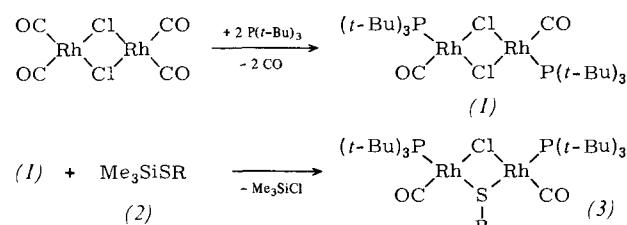


Tabelle 1. NMR-spektroskopische Daten der Komplexe (3) ( $\delta$ -Werte,  $^1\text{H}$ -NMR: TMS int.;  $^{31}\text{P}$ -NMR: 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.;  $J$  in Hz).

Verb.	R	$\delta(\text{tBu})$	$^3J(\text{HP})$	$\delta(\text{P})$	$^1J(\text{PRh})$
(3a)	<i>i</i> -Pr	1.55 (d)	12	91.2 (d)	143.9
(3b)	<i>n</i> -Bu	1.54 (d)	11.8	92.4 (d)	143.9
(3c)	<i>t</i> -Bu	1.41 (d)	11.7	89.4 (d)	142
(3d)	Ph	1.44 (d)	11.8	94.8 (d)	148.8
				94.8 (d)	154.9
(3e)	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.53 (d)	12	93.8 (d)	148.2
				93.8 (d)	154.9
(3f)	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1.50 (d)	12	94.4 (d)	147.9
				94.4 (d)	153.1

[\*] Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. G. Cielusek, Priv.-Doz. Dr. J. Pickardt  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Wir fanden nun, daß bei der Spaltung des mit sperrigen Liganden substituierten Komplexes Dicarbonyl- $\mu$ -chloro-bis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium (1) mit Alkyl- und Aryl-trimethylsilylsulfanen (2) solche Komplexe (3) als stabile gelbe Kristalle entstehen.

Die Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) des *tert*-Butylthilderivats (3c) zeigt, daß jeder Phosphanligand in *trans*-Stellung zum Schwefelatom am Rhodium gebunden ist. (3c) hat demnach *cis*-Konfiguration. Das Umklappen der *trans*-Konfiguration von (1) in die *cis*-Konfiguration von (3c) ist auf den sterischen Einfluß der *tert*-Butylgruppe am Schwefel zurückzuführen. Das Umklappen aus sterischen Gründen bei entsprechenden Reaktionen von (1) mit Trimethylsilyl-di-*tert*-butylphosphan hatten wir aus IR- und NMR-spektroskopischen Daten abgeleitet<sup>[5]</sup>.

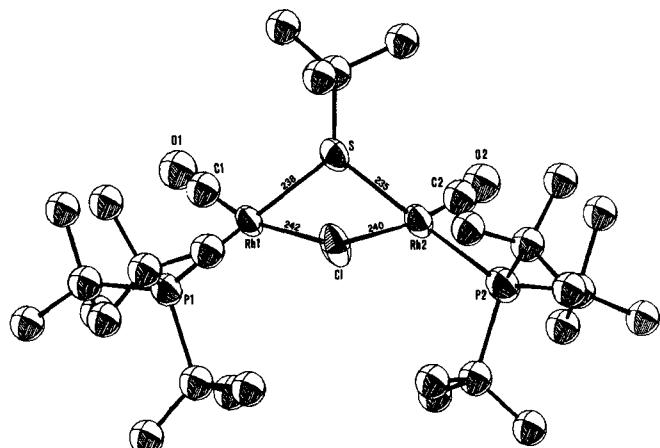


Abb. 1. Struktur von  $\text{P}(\text{t-Bu})_3(\text{CO})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-S}-\text{t-Bu})\text{Rh}(\text{CO})\text{P}(\text{t-Bu})_3$  (3c). Kristalldaten: orthorhombisch, Raumgruppe  $\text{Pbca}$ ,  $Z=8$ ;  $a=2735.6(8)$ ,  $b=1771.1(5)$ ,  $c=1534.7(5)$  pm,  $V=7.424 \cdot 10^9$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}}=1.62$ ,  $\rho_{\text{exp}}=1.5$  g/cm<sup>3</sup>; 1509 unabhängige Reflexe; Syntex P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer,  $R_1=0.065$ .

Im IR-Spektrum von (3c) (Nujolsuspension) beobachtet man die intensitätsgleichen  $\nu\text{CO}$ -Banden der beiden *cis*-ständigen Carbonylgruppen bei 1963 und 1954 cm<sup>-1</sup>. Massenspektroskopisch läßt sich mit der Felddesorptionstechnik das Molekülion  $m/e=790$  als stärkste Massenlinie nachweisen. Ein scharfes Singulett bei  $\delta=2.08$  (Benzol, rel. TMS int.) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist den Protonen der am Schwefel gebundenen *tert*-Butylgruppe zuzuordnen, das Dublett bei  $\delta=1.41$  mit  $^3J(\text{HP})=11.7$  Hz denen der Tri-*tert*-butylphosphan-Liganden. Das protonenentkoppelte  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum enthält ein Dublett bei  $\delta=89.4$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , rel. 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) mit  $^1J(\text{PRh})=142$  Hz für die beiden äquivalenten Phosphoratome. Während die Kernresonanzspektren von (3a) und (3b) nur geringfügig andere Parameter zeigen, findet sich in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von (3d), (3e) und (3f) mit gleicher chemischer Verschiebung, aber geringfügig vergrößerter Kopplungskonstante ein zweites Dublett etwa halber Intensität (Tabelle 1), was auf zwei Isomere mit axialem und äquatorialem Substituenten R hindeutet<sup>[3]</sup>.

Die Komplexe (3) sind ausgezeichnete Hydrierungs-, Decarbonylierungs- und Isomerisierungskatalysatoren. Sie zeigen hohe Aktivität bei der Umwandlung von 1-Decen-3-ol in das Keton, bei der Hydrierung von Cyclohexen, der Decarbonylierung von Benzaldehyd und der Isomerisierung von Allylbenzol und Allylalkoholen. So ließ sich 1-Octen-3-ol in Gegenwart von (3b) fast quantitativ zu 3-Octanon isomerisieren<sup>[6]</sup>.

### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten wurden unter Argon mit sauerstoff- und wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – Zu 300 mg