

Das Spektrum behält seinen Charakter von  $-80$  bis  $+100^{\circ}\text{C}$ . Es kommt lediglich zu einer Verbreiterung der Signale B, C und vor allem D, was wir auf Quadrupolverbreiterung durch den Stickstoff zurückführen.

Aus diesen Befunden ergibt sich, daß das Molekül starr ist; es wird keine Positionsänderung des  $N$ -Fluoratoms beobachtet. Die Starrheit des Moleküls  $\text{F}-\text{N}=\text{SF}_4$  ist in auffallendem Kontrast zur Beweglichkeit der Moleküle  $\text{CH}_3-\text{N}=\text{SF}_4$ ,  $\text{CF}_3-\text{N}=\text{SF}_4$  und  $\text{O}=\text{SF}_4$ <sup>[7]</sup>, läßt sich aber mit der Starrheit von  $\text{CH}_2=\text{SF}_4$  vergleichen<sup>[1]</sup>. Die Möglichkeit einer Berry-Pseudorotation der vier Fluoratome am Schwefel ist zwar vorhanden, kann aber wegen Erhaltung der Nichtäquivalenz hier grundsätzlich nicht beobachtet werden.

Es ist noch nicht erklärbar, warum  $\text{F}-\text{N}=\text{SF}_4$  nicht auch ein Dimer mit  $(\text{NS})_2$ -Vierring bildet, wie es für  $(\text{Cl}-\text{NSF}_4)_2$  berichtet wurde, welches wiederum noch nicht als Monomer bekannt ist<sup>[8]</sup>.

$\text{F}-\text{N}=\text{SF}_4$  ist ein schwächerer F-Donor als  $\text{SOF}_4$ <sup>[9]</sup>. Mit  $\text{AsF}_5$  bildet es bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ein Addukt, welches bei  $20^{\circ}\text{C}$  vollständig dissoziiert. Mit  $\text{SbF}_5$  tritt bei  $-10^{\circ}\text{C}$  explosionsartige Zersetzung ein. Ob dabei kationische Spezies  $\text{N}^{\ddagger}-\text{SF}_4$  oder  $\text{FN}=\overset{\ddagger}{\text{SF}}_3$  entstehen, ist noch nicht bekannt.

Eingegangen am 6. Februar 1980 [Z 534]

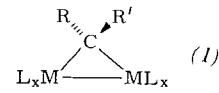
- [1] G. Kleemann, K. Seppelt, Angew. Chem. 90, 547 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 516 (1978); H. Bock, J. E. Boggs, G. Kleemann, D. Lentz, H. Oberhammer, E. U. Peters, K. Seppelt, A. Simon, B. Solouki, ibid. 91, 1008 (1979) bzw. 18, 944 (1979).
- [2] R. Mews, Angew. Chem. 90, 561 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 530 (1978).
- [3] A. F. Clifford, G. A. Zeilenga, Inorg. Chem. 8, 979 (1979).
- [4] D. DesMarieau, noch unveröffentlicht.
- [5] K. O. Christie, C. J. Schack, E. C. Curtis, Spectrochim. Acta 33A, 323 (1977).
- [6] Computersimulation mit dem Programm LAOCOON 3. Professor H. Friebolin und seiner Arbeitsgruppe, Heidelberg, danken wir für das Programm.
- [7] Die Temperaturabhängigkeit des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums von  $\text{CH}_3-\text{N}=\text{SF}_2$  ist drastisch, aber noch nicht analysiert [2]. Bei  $\text{CF}_3-\text{N}=\text{SF}_4$  wird das  $\text{A}_1\text{BCX}_3$ -Spektrum bei  $-80^{\circ}\text{C}$  erhalten; E. L. Muetterties, W. Mahler, K. J. Packer, R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 1298 (1964). Der Fluoraustausch in  $\text{SOF}_4$  konnte bis  $-148^{\circ}\text{C}$  nicht eingefroren werden.
- [8] R. Mews, O. Glemser, 9. Internationales Fluorsymposium, Avignon 1979.
- [9] F. Seel, O. Dettmer, Z. Anorg. Allg. Chem. 301, 113 (1959); M. Brownstein, P. H. W. Dean, R. Gillespie, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 9.

## Synthese des ersten Methyldin-Rhodium-Clusters durch säureinduzierte $\text{H}_2/\text{CH}_4$ -Eliminierung aus einem $\mu$ -Methylen-Komplex<sup>[\*\*]</sup>

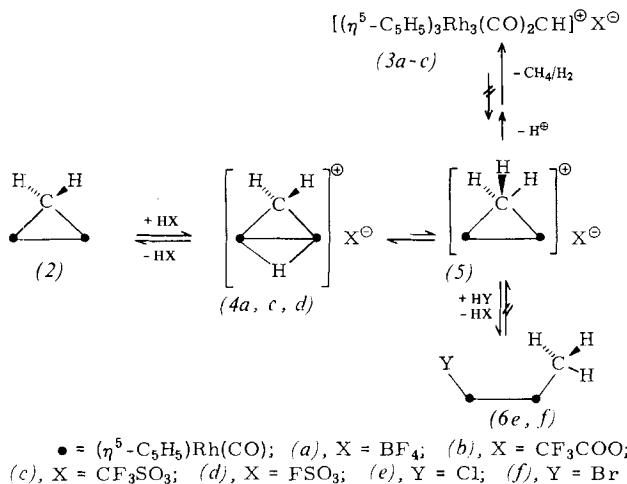
Von Wolfgang A. Herrmann, Johann Plank, Ernst Guggolz und Manfred L. Ziegler<sup>[\*]</sup>

Während Carben-Komplexe  $\text{L}_x\text{M}=\text{CRR}'$  präparativ und hinsichtlich ihrer Reaktivität eine wohl etablierte Verbindungsklasse repräsentieren<sup>[1]</sup>, ist über die Chemie der  $\mu$ -Methylen-Komplexe (1) nur sehr wenig bekannt, wenn man von gelegentlich beobachteten intramolekularen Isomerie-Phänomenen absieht<sup>[2]</sup>. Angeregt durch theoretische Betrachtungen<sup>[3a]</sup> und NMR-spektroskopische Befunde<sup>[3b]</sup>, wonach sich

die als Dimetallacyclopropane formulierbaren Komplexe (1) durch hohe Elektronendichte am metallverbrückenden Kohlenstoffatom auszeichnen, haben wir dessen nucleophile Aktivität untersucht und berichten jetzt exemplarisch über säureinduzierte Reaktionen der leicht zugänglichen Rhodium-Verbindung (2) mit unsubstituierter Methylen-Brücke<sup>[4]</sup>.



Überraschenderweise reagiert  $\text{HBF}_4$  mit (2) in Tetrahydrofuran (THF) nahezu quantitativ zur dreikernigen, salzartigen Cluster-Verbindung (3a), die in schwarzen, metallisch glänzenden, thermisch außerordentlich stabilen und luftbeständigen Nadeln wie das völlig analoge Trifluoracetat (3b) und Trifluormethansulfonat (3c) unmittelbar auskristallisiert<sup>[5]</sup>.



Obwohl die NMR-Spektren Hinweise auf  $\mu_3$ -Methyldin-Funktionen in den Kationen von (3a-c) geben, ermöglichte erst die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (3b) eine schlüssige Strukturzuordnung (Abb. 1, Tabelle 1). Hiernach liegt dem edelgaskonfigurierten Cluster-Ion ein Skelett mit einem nahezu gleichseitigen  $\text{Rh}_3$ -Dreieck zugrunde, das durch die CH-Gruppe symmetrisch überbrückt ist, während die beiden Carbonyl-Liganden unsymmetrische  $\mu_2$ -Brücken bilden. Der Methyldin-Baustein von (3a) gibt sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum durch sein extrem entschirmtes Proton zu erkennen (symmetrisches Quartett bei  $\delta = 16.23$ ,  $^2J_{\text{Rh},\text{H}} = 2.6$  Hz) und ist  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch durch eine Tieffeldresonanz bei  $\delta = 303.6$  (Quartett) belegt<sup>[5]</sup>.

Die säureinduzierte Synthese der ersten CH-Rhodium-Verbindungen (3a-c) aus dem  $\mu$ -Methylen-Komplex (2) verläuft bemerkenswerterweise unter  $\text{H}_2$ - und  $\text{CH}_4$ -Eliminierung<sup>[6]</sup> und kontrastiert zur Bildung stabiler  $\mu$ -Methyl-Derivate bei der Protonierung von  $(\mu-\text{CH}_2)_3\text{Ru}_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_6$ <sup>[7]</sup>. Die Primärschritte der Protonierung konnten wir durch die folgenden Experimente charakterisieren:

1. In momentan und quantitativ verlaufenden Fällungsreaktionen wird in Diethylether gelöst (2) ohne Gasentwicklung durch  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  oder  $\text{FSO}_3\text{H}$  in gelbe, wärme- und feuchtigkeitsempfindliche Derivate umgewandelt, die aufgrund ihrer Leitfähigkeit, Zusammensetzung (vollständige Elementaranalysen) sowie IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren<sup>[8]</sup> als salzartige, im festen Zustand carbonyl-verbrückte Protierungsprodukte (4a)<sup>[8]</sup>, (4c) bzw. (4d) identifiziert sind.

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dipl.-Chem. J. Plank  
Institut für Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. E. Guggolz  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] Übergangsmetall-Methylen-Komplexe, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG und der Degussa Hanau unterstützt. – 10. Mitteilung: W. A. Herrmann, J. Plank, I. Bernal, M. Creswick, Z. Naturforsch. B 35, 680 (1980).

Methylgruppen sind in (4)  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar: Während Signale terminaler und brückengebundener  $\text{CH}_3$ -Liganden im Bereich  $\delta = 3 \dots -7$  fehlen<sup>[3b, 7]</sup>, sind die symmetrischen, bei (4a) um  $\delta = -12.91$  und  $-12.97$  zentrierten Triplets<sup>[8]</sup> aufgrund der chemischen Verschiebung, der Intensität, der Multiplizität sowie der Kopplungskonstanten ( $J_{\text{Rh},\text{H}} = 23.0$  Hz) eindeutig als Signale von Rh—H—Rh-Funktionen diagnostizierbar; die Signale im Bereich  $\delta = 10 \dots 6$  können ausschließlich Methylen-Protonen zugeschrieben werden<sup>[3b, 7]</sup>. Die beobachteten Signal-Verdoppelungen sind auf das Gleichgewicht der diastereomeren Formen (*cis*-Cp/*trans*-Cp) zurückzuführen ( $K(20^\circ\text{C}) = 45:55$ ).

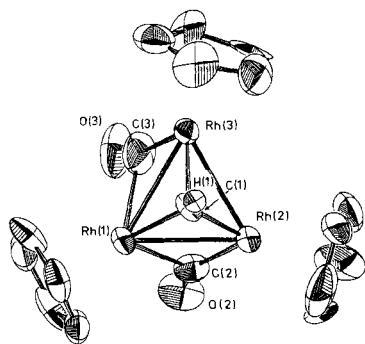


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des Kations Di- $\mu_2$ -carbonyl- $\mu_3$ -methylidin-cyclotris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)rhodium] (3Rh—Rh) von (3b) im Kristall. Die thermischen Schwingungselipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. (3b) kristallisiert aus Acetonitril ( $-18^\circ\text{C}$ ) monoklin, Raumgruppe  $C_{2h}^6\text{-C}2/c$ ,  $a = 1772.54(56)$ ,  $b = 1060.67(34)$ ,  $c = 2270.90(74)$  pm,  $\beta = 103.895(25)$ ;  $Z = 8$ . Es wurden 2045 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED Siemens) aufgenommen ( $\text{MoK}_\alpha$ ;  $65^\circ \leq 2\theta \leq 4^\circ$ ) und in üblicher Weise korrigiert,  $R_F = 0.042$ .

2. Bereits schwach basische Lösungsmittel (THF, Dimethylsulfoxid, Hexamethylphosphorsäuretriamid) bewirken die Deprotonierung (4)  $\rightarrow$  (2). Ein rascher  $\text{CH}_2/\text{RhH}$ -Austausch ist durch Markierungsexperimente bewiesen; z. B. reagiert der mit  $\text{FSO}_3\text{D}$  gefällte Komplex [D]-(4d) mit  $\text{CD}_3\text{OD}/\text{NaOCH}_3$  zu markiertem (2) zurück (36% D<sub>0</sub>, 38% D<sub>1</sub>, 26% D<sub>2</sub>; MS). Entsprechend führt überschüssige [D]-Trifluoressigsäure mit (2) in THF unter sonst gleichen Bedingungen zur D-markierten Methylidin-Spezies [D]-(3b) ( $80 \pm 5$  % D;  $^1\text{H}$ -NMR). Damit ist erwiesen, daß an der Synthese von (3) mechanistisch entscheidende Methyl-Zwischenstufen beteiligt sind, denn die nachgeschaltete  $\text{H}_2/\text{CH}_4(!)$ -Eliminierung ergibt nur dann deuterierte Produkte.

3. Die Kinetik der Reaktion [D]-(4d)  $\rightarrow$  [D]-(3d) zeigt (NMR-Untersuchung), daß der Aufbau der dreikernigen Methylidin-Komplexe unter partieller Deprotonierung der Hydrido(methylen)-Vorstufen (4) verläuft und unsymmetrisch substituierte Zweikern-Komplexe bisher unbekannter Konstitution einschließt.

4. Die an der Metall—Metall-Bindung beginnende Protonierung von (2) ist in Einklang mit dem ebenfalls überraschenden Befund, daß der mit (2) isostrukturelle<sup>[4]</sup> und elektronisch völlig analoge  $\mu$ -Carbonyl-Komplex ( $\mu$ -CO)[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Rh(CO)]<sub>2</sub> sich durch  $\text{HBF}_4$ /Ether glatt in das in Substanz isolierbare, mit Basen wiederum reversibel deprotonierbare Kation [ $(\mu\text{-CO})(\mu\text{-H})$  ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Rh(CO)]<sub>2</sub><sup>+</sup> umwandeln läßt<sup>[9]</sup>.

5. Die irreversible Verschiebung des durch Markierungsexperimente indirekt nachgewiesenen, nach den NMR-Befunden praktisch vollständig auf der Seite der Hydrido(methylen)-Stufe (4) liegenden Gleichgewichts (4)  $\rightleftharpoons$  (5) zu den Methyl-Tautomeren (5)<sup>[10]</sup> gelingt mit koordinationsfähigen Nucleophilen: So bilden HCl oder HBr mit (4a) unter was-

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungsparameter von (3b).

| Bindungsängen [pm]                        | Winkel [°] |
|---|------------|
| Rh(1)Rh(2)                                | 267.8(1)   |
| Rh(1)Rh(3)                                | 271.4(1)   |
| Rh(2)Rh(3)                                | 268.4(2)   |
| Rh(1)C(1)                                 | 193.0(9)   |
| Rh(2)C(1)                                 | 197.0(14)  |
| Rh(3)C(1)                                 | 198.6(14)  |
| Rh(1)C(2)                                 | 221.2(15)  |
| Rh(2)C(2)                                 | 192.1(12)  |
| Rh(1)C(3)                                 | 246.3(20)  |
| Rh(3)C(3)                                 | 188.1(16)  |
| C(1)H(1)                                  | 99.8(120)  |
| C(2)O(2)                                  | 115.9(20)  |
| C(3)O(3)                                  | 115.4(24)  |
| Rh—C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (zentr.) | 219–227    |
| C—C(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )       | 137–145    |
| Rh(1)Rh(2)Rh(3)                           | 60.8(0)    |
| Rh(3)Rh(1)Rh(2)                           | 59.7(0)    |
| Rh(1)Rh(3)Rh(2)                           | 59.5(1)    |
| C(1)Rh(1)Rh(2)                            | 47.3(4)    |
| Rh(1)C(1)Rh(2)                            | 86.7(5)    |
| Rh(3)C(1)Rh(1)                            | 87.7(5)    |
| Rh(3)C(1)Rh(2)                            | 85.5(5)    |
| Rh(1)C(2)Rh(2)                            | 80.4(5)    |
| Rh(1)C(2)O(2)                             | 128.3(1.3) |
| Rh(2)C(2)O(2)                             | 151.1(1.5) |
| Rh(1)C(3)Rh(3)                            | 76.0(6)    |
| Rh(1)C(3)O(3)                             | 122.9(1.5) |
| Rh(3)C(3)O(3)                             | 161.0(1.8) |
| H(1)C(1)Rh(1)                             | 135.0(8.5) |
| H(1)C(1)Rh(2)                             | 129.0(8.3) |
| H(1)C(1)Rh(3)                             | 117.5(8.3) |

serfreien Bedingungen rasch die neuen zweikernigen, neutralen Halogeno(methyl)-Komplexe (6e),  $\text{Y} = \text{Cl}$  bzw. (6f),  $\text{Y} = \text{Br}$ <sup>[11]</sup>.

Diese Ergebnisse zeigen, daß der säureinduzierte Aufbau der Methylidin-Cluster (3) durch die Protonierung der elektronenreichen Metall-Metall-Bindung des  $\mu$ -Methylen-Komplexes (2) eingeleitet wird und über tautomere Hydrido(methylen)/Methyl-Komplexkationen verläuft. Auch auf  $\mu$ -Carbonyl-Komplexe ist dieses denkbar einfache Syntheseprinzip anwendbar<sup>[12]</sup>.

Eingegangen am 23. Januar 1980.

ergänzt am 13. Mai 1980 [Z 535]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

- [1] Zusammenfassung: E. O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.* **14**, 1 (1976); siehe auch R. R. Schrock, P. R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2389 (1978); R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **12**, 98 (1979).
- [2] a) E. O. Fischer, V. Kiener, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **16**, P 60 (1969); W. A. Herrmann, I. Schweizer, *Z. Naturforsch. B* **33**, 1128 (1978); b) R. B. Calvert, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5225 (1977).
- [3] a) P. Hofmann, *Angew. Chem.* **91**, 591 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 554 (1979); b) M. Creswick, I. Bernal, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **172**, C 39 (1979).
- [4] W. A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard, J. Bernal, *J. Organomet. Chem.* **140**, 73 (1977).
- [5] Arbeitsvorschrift für (3a): 2.0 mmol (2) in 30 ml THF werden mit 0.8 ml 48proz. wässriger  $\text{HBF}_4$  versetzt, gut durchgerührt und bei 10–20°C 3–4 d aufbewahrt. Nach ca. 15 min beginnen sich unter Vertiefung der Lösungsfarbe von rot nach dunkelbraun erste Kristallnadeln abzuscheiden. Das Produkt wird mit THF (4  $\times$  5 ml) und Ether (3  $\times$  10 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet; Ausb. 832 mg (95%). Kein Fp bis 280°C. Löslich in Acetonitril, Aceton, Dimethylformamid (DMF), Methanol, unlöslich in Ether und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . – IR ( $\nu\text{CO}$ ): 1929, 1884  $\text{cm}^{-1}$  (KBr); 1925, 1882  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ );  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz, [D<sub>2</sub>]-DMF, int. TMS, 25°C):  $\delta$  C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> = 6.00 (s, s<sup>a</sup>, 15 H;  $^2J_{\text{Rh},\text{C}_5\text{H}_5} < 0.4$  Hz),  $\delta$  CH = 16.23 (q, 1 H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (22.63 MHz, [D<sub>2</sub>]-DMF, int. TMS, 33°C):  $\delta$  C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> = 98.4,  $\delta$  CH = 303.6,  $\delta$  CO = 209.1 (Zuordnung durch off-resonance-Teilentkopplung). – Äquivalenzleitfähigkeit:  $A = 96 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , 21.6°C,  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/l). – (3b) und (3c) sind ebenso zugänglich und haben analoge Eigenschaften und Spektren. Die Zusammensetzung von (3a) ist durch C, H, Rh, B, F-Analysen gesichert, für (3b, c) liegen C, H, Rh-Analysen vor. – Die CO-Liganden in (3) fluktuierten; W. A. Herrmann et al., noch unveröffentlicht.
- [6] Gaschromatograph Varian 1860-42; Porapak Q (5 m  $\times$  ca. 0.32 cm). Trägergas  $\text{N}_2$  (35 ml/min, ca. 1.2 bar), Programm  $-43^\circ\text{C}$  isotherm. Das bei der Bildung von (3a) freigesetzte Gas enthält ca. 60%  $\text{H}_2$  und ca. 37%  $\text{CH}_4$ , CO jedoch nur in Spuren;  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  wurden nicht nachgewiesen. – Wir danken Dr. E. Eibler für die Gasanalysen.
- [7] M. B. Hursthouse, R. A. Jones, K. M. Abdul Malik, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4128 (1979).
- [8] Arbeitsvorschrift für (4a): 203 mg (0.5 mmol) (2) in 10 ml Ether werden bei 25°C unter Rühren mit 10 Tropfen  $\text{HBF}_4$ /Ether (54%) versetzt. Der sofort ausfallende gelbe Niederschlag wird rasch abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 235 mg (100%). – IR ( $\nu\text{CO}$ ): 1881, 1843  $\text{cm}^{-1}$  (KBr);  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , int. TMS, 20°C):  $\delta$  C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> = 5.99 (s, t<sup>a</sup>, 10 H;  $^2J_{\text{Rh},\text{C}_5\text{H}_5} = 0.5$  Hz),  $\delta$  CH<sub>2</sub> = 7.95 (s, s<sup>a</sup>), 8.60 (m), 9.19 (2  $\times$  t;  $^2J_{\text{Rh},\text{H}} = 2.6$  Hz), Ges.-Int. 2 H,  $\delta$  Rh/H/Rh =  $-12.91$ ,  $-12.97$  (2  $\times$  t;  $^1J_{\text{Rh},\text{H}} = 23.0$  Hz), Ges.-Int. 1 H;  $A = 95 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,

– 2.0 °C,  $5.5 \cdot 10^{-4}$  mol/l). – (4a) reagiert mit wäßrigem  $\text{HBF}_4$ /THF quantitativ zu (3a).

[9] IR ( $\nu\text{CO}$ ;  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ; – 25 °C): 2082, 2058, 1869  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , int. TMS, – 20 °C):  $\delta\text{C}_5\text{H}_5$  = 6.07 („s“, 10 H),  $\delta\text{Rh}_2\text{H}_2\text{Rh}$  = – 10.67 (t, 1 H;  $J_{\text{Rh}_2\text{H}} = 18.3$  Hz);  $\Lambda$  = 85  $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , – 9.0 °C,  $2.7 \cdot 10^{-4}$  mol/l).

[10] Die exakte Geometrie von (5) ist für das vorliegende System nicht bekannt. Die beobachteten H/D-Austauschprozesse verlaufen sehr wahrscheinlich über unsymmetrische  $\text{Rh}-\text{CH}_2\text{H}\dots\text{Rh}$ -Brücken; vgl. R. B. Calvert, J. R. Shapley, J. Am. Chem. Soc. 100, 7726 (1978).

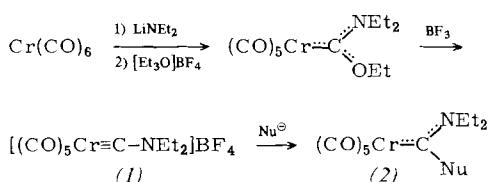
[11] Schwarze, kaum luftempfindliche rautenförmige Kristalle (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{Fp}$  = 152–154 °C (6e) bzw. Zers. > 138 °C (6f). (6f): IR ( $\nu\text{CO}$ ): 1879, 1844  $\text{cm}^{-1}$  (KBr), 1892, 1849  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$ , int. TMS, 25 °C):  $\delta\text{C}_5\text{H}_5$  = 5.53 (d, 5 H;  $J_{\text{Rh}_2\text{H}} = 0.65$  Hz), 5.64 (d, 5 H;  $J_{\text{Rh}_2\text{H}} = 0.45$  Hz),  $\delta\text{CH}_3$  = 1.33 (d, 3 H;  $J_{\text{Rh}_2\text{CH}_3} = 2.4$  Hz). Wir danken Dr. Th. Burgemeister für sämtliche NMR-Spektren. – Die Zusammensetzung von (6e, f) ist auch durch  $\text{C}_6\text{H}_5\text{RhCl}(\text{Br})$ -Analysen gesichert. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse beweist das Vorliegen symmetrischer CO-Brücken sowie die *cis*-Konfiguration der Ligandsätze  $\text{CH}_3$ , Br bzw.  $\text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ; W. A. Herrmann, J. Plank, M. Ziegler, B. Balbach, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980), im Druck.

[12] W. A. Herrmann, J. Plank, D. Riedel, J. Organomet. Chem. 190, C47 (1980). – Inzwischen ist auch die Synthese von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\text{CO})_3$  aus  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}(\text{CO}_2)\text{BF}_4^-$  gelungen; das Zwischenprodukt  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\text{CO}_3)\text{H}]^+ \text{BF}_4^-$  ist in Substanz isolierbar.

## Struktur von $[(CO)_5CrCNET_2]BF_4$ , einer metallorganischen Schlüsselverbindung; Umsetzung zum Carbenkomplex $(CO)_5CrC(AsPh_3)NET_2^{[1]}$

Von *Ulrich Schubert, Ernst Otto Fischer und Dieter Wittmann*<sup>[\*]</sup>

Die von uns entwickelte Methode, Carben-Komplexe durch Umsetzung von Hexacarbonylchrom-, -molybdän oder -wolfram mit Nucleophilen und Alkylierung der dabei entstehenden Acylmetallate herzustellen<sup>[2]</sup>, ist mit schwachen Nucleophilen nicht mehr anwendbar. In solchen Fällen führt der Umweg über die Reaktionsfolge<sup>[3, 4]</sup>



also der indirekte Austausch einer Alkoxygruppe gegen einen anderen nucleophilen Substituenten ( $\text{Nu}$ ) zum Ziel.

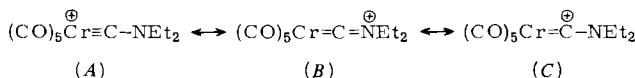
Die allgemeine Anwendbarkeit des Schrittes (1)→(2) konnten wir jetzt erneut bestätigen, als uns durch Reaktion von (1) mit Kalium-diphenylarsenid ( $\text{Nu} = \text{AsPh}_2$ ) die Synthese eines arsen-substituierten Carben-Komplexes gelang. Die spektroskopischen Daten von  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{AsPh}_2)\text{NEt}_2$  sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten des Diphenylarseniocarben-Komplexes (2),  
 $Nu = AsPh_3$

IR ( $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich, *n*-Pentan, NaCl-Optik): 2055 (m), 1942 (vs), 1936 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ .  
 MS (Cl-Quelle, 30 °C):  $m/e = 449$  [ $M - 2\text{CO}$ ]<sup>+</sup>, 421 [ $M - 3\text{CO}$ ]<sup>+</sup>, 393 [ $M - 4\text{CO}$ ]<sup>+</sup>, 313 [Carben]<sup>+</sup>.  
<sup>1</sup>H-NMR ( $[\text{D}_6]$ -Aceton, -30 °C, rel. CD<sub>3</sub>COCD<sub>2</sub>H):  $\delta = 7.39$  (10 H, S; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.62 und 3.97 (je 2 H, Q; CH<sub>2</sub>, *E,Z*-Isomere), 1.66 und 0.78 (je 3 H, T; CH<sub>3</sub>, *E,Z*).  
<sup>13</sup>C-NMR ( $[\text{D}_6]$ -Aceton, -20 °C, rel. CD<sub>3</sub>COCD<sub>2</sub>H):  $\delta = 287.74$  (C<sub>Carben</sub>), 225.29 (C<sub>co,run</sub>), 218.0 (C<sub>co,cris</sub>), 142.13, 133.85, 130.03 und 129.54 (C<sub>Pheny</sub>), 59.69 und 56.69 (CH<sub>2</sub>; *E,Z*), 15.11 und 14.21 (CH<sub>3</sub>; *E,Z*).

Da die durch Umsetzung von (1) mit Nucleophilen zu-gänglichen Carben-Komplexe ihrerseits von präparativem und theoretischem Interesse sind (vgl. [4,5]), kommt dem kationischen Carbin-Komplex (1) eine Schlüsselrolle zu. Carbin(pentacarbonyl)metall-Kationen  $[(CO)_5MCR]^+$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) werden auch bei der Herstellung von Carbin- aus Carben-Komplexen als Zwischenstufen diskutiert<sup>[6]</sup>, jedoch konnten bisher nur solche mit  $R = NR_2'$  isoliert werden. Von der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[7]</sup> von (1) waren daher prinzipielle Aussagen über die Natur dieser Verbindungsklasse zu erwarten.

Auffallendste Merkmale der Struktur von (1) (vgl. Abb. 1) sind die im Vergleich zu anderen Aminocarbin-Komplexen des Chroms<sup>[5a,8]</sup> verlängerte Cr—C<sub>Carbin</sub>-Bindung und der große Cr—C<sub>CO</sub>-Abstand der zum Carbinliganden *trans*-ständigen CO-Gruppe. Die Cr—C<sub>Carbin</sub>-Bindungslänge in (1) ist mit 178 pm die größte bisher beobachtete. Ihr Vergleich mit denen in *trans*-Halogeno(tetracarbonyl)aryl- oder -alkylcarbin-Komplexen von etwa 168–170 pm zeigt die starke Beteiligung der mesomeren Grenzform (B).



Folglich liegt auch der C<sub>Carbin</sub>—N-Abstand mit 128 pm im Doppelbindungsbereich. Der Einfluß der Grenzform (C) kommt außer im Reaktionsverhalten von (1) auch darin zum Ausdruck, daß der C—N-Abstand in (1) trotz des größten Cr—C<sub>Carbin</sub>-Abstandes in der Reihe der Aminocarbin-Komplexe etwa nur dem bei *trans*-Ph<sub>3</sub>Sn(CO)<sub>4</sub>CrCNEt<sub>2</sub><sup>[86]</sup> gefundenen Wert von 126 pm (Cr—C<sub>Carbin</sub> = 174 pm) entspricht. Der extrem große Cr—C<sub>CO</sub>-Abstand der zum Carbinliganden *trans*-ständigen CO-Gruppe deutet schließlich darauf, daß auch das Chromatom einen Teil der positiven Ladung übernimmt (Grenzform (A)).

Delokalisation der positiven Ladung erfolgt somit über die gesamte Cr-C-N-Einheit. Ersatz der Aminogruppe durch einen Alkyl- oder Aryl-Rest bewirkt aufgrund des Wegfalls von (B) eine verstärkte Positivierung des Metallatoms und somit eine weitere Schwächung der Cr—C<sub>CO,trans</sub>-Bindung. Die entsprechenden kationischen Carbin-Komplexe werden dadurch so stark destabilisiert, daß sie unter den üblichen Bedingungen nicht mehr beobachtet bzw. isoliert werden können.

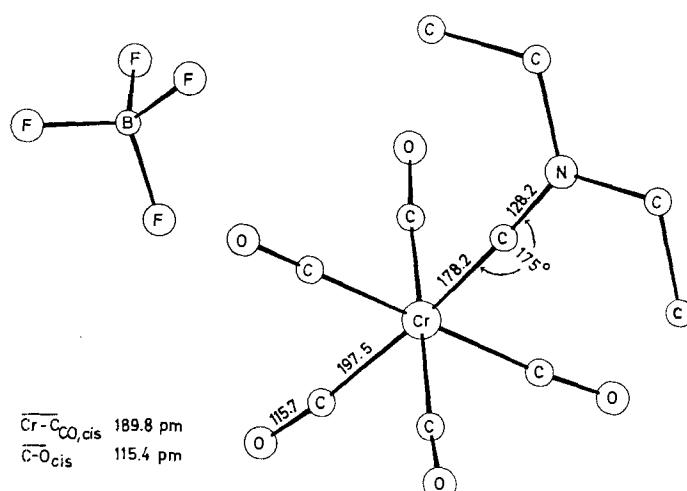


Abb. 1. Struktur von (1) im Kristall mit einigen wichtigen Abständen (in pm) und Winkeln. Die Standardabweichungen der Abstände betragen 1 pm für Cr—C und 2 pm für C—O sowie C—N.

[\*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dr. habil. U. Schubert, Dipl.-Chem. D. Wittmann  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergrasse 4, D-8046 Garching