

Diese Biscarbenkomplexe (1)–(3) sind in festem Zustand bei Raumtemperatur stabil, kristallisieren aus Pentan als permanganatfarbene bis schwarze Blättchen und lösen sich in den gebräuchlichen organischen Solventien mit dunkler Farbe.

Nimmt man für die Komplexe eine quasioktaedrische Struktur an, so stimmen die vier ν_{CO} -Banden der IR-Spektren mit der Theorie überein; die kürzestwellige Schwingung entspricht der Rasse A₁⁽²⁾, die längstwellige der Rasse B₂.

Während die Einführung einer zweiten Carbenfunktion im Vergleich zu $(CO)_5M[C(OR')R^2]$ ^[4] eine signifikante Abschirrmung der Carbenkohlenstoffatome bewirkt, beobachtet man in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Todd et al.^[5] für die $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Signale der CO-Gruppen eine Tieffeldverschiebung. Die Resonanzen der übrigen aromatischen und aliphatischen Kohlenstoffatome von (1)–(3) liegen in dem für Carbenkomplexe üblichen Bereich.

Die Röntgen-Strukturanalyse^[6] von (1) zeigt, daß die Anwesenheit zweier *cis*-ständiger Carbenliganden im Komplex nur geringe Auswirkungen auf die Bindung der Carbenkohlenstoffatome hat, daß aber das Koordinationsoktaeder des Metalls deutlich verzerrt wird. Die C_{Carben}–Cr- und C_{Carben}–C_{Phenyl}-Abstände entsprechen den bei anderen Alkoxy(aryl)carben-Komplexen des Chroms gefundenen Werten, lediglich C_{Carben}–O ist geringfügig verkürzt (vgl. ^[7]). Durch die Ringbildung werden die Winkel an C_{Carben} nicht entscheidend beeinflußt. Der Phenylring ist mit den Atomen der beiden Carbengruppen weitgehend coplanar und zeigt innerhalb der Standardabweichungen keine Bindungslängenalternanz.

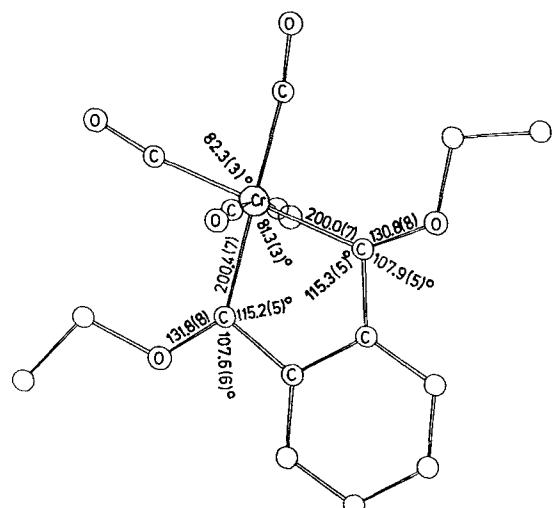


Abb. 1. Molekülstruktur des $(CO)_2Cr$ -Biscarbenkomplexes (1) im Kristall.

Durch die Chelatwirkung des Biscarbenliganden (Winkel C_{Carben}–Cr–C_{Carben} 81.3°) wird das Koordinationsoktaeder in zweifacher Hinsicht verzerrt (vgl. ^[8]): 1. Da in der Ebene der Carbenliganden die *trans*-C_{Carben}–Cr–C_{CO}-Gruppierungen mit 179.0 und 178.5° nahezu linear sind und keine Verbiegung aus dieser Ebene stattfindet, ist C_{CO}–Cr–C_{CO} mit 82.3° ebenfalls sehr klein, während die Winkel *cis*-C_{Carben}–Cr–C_{CO} mit 98.5 bzw. 97.9° deutlich aufgeweitet sind. – 2. Die zur Carben-Ebene senkrechten CO-Liganden sind zum Chelat-Ring hin gebogen und schließen miteinander einen Winkel von 171.7(3)° ein.

Arbeitsvorschrift

Zur Suspension von 2.5 g (11.3 mmol) Cr(CO)₆ in 150 ml Tetrahydrofuran gibt man bei 0°C 80 ml 0.15 M Lösung von σ -Dilithiobenzol in Ether, röhrt 1 h, zieht das Lösungsmittel ab

und nimmt den Rückstand in 100 ml Dichlormethan ($-10^\circ C$) auf. Nun wird eine Lösung von Triethyloxoniumsalz in CH₂Cl₂ zugetropft, bis das Gemisch nicht mehr alkalisch reagiert, und nach 15 min Röhren zur Trockne eingeengt. Das Rohprodukt wird bei $-25^\circ C$ mit Pentan/CH₂Cl₂ (5:1) an Silicagel chromatographiert. Das Eluat der fast schwarzen Zone dampft man ein, löst in Pentan und läßt bei $-78^\circ C$ kristallisieren; Fp = 115°C (1). Analog erhält man (2), Fp = 104°C, sowie (3), Fp = 114°C.

Eingegangen am 23. Dezember 1980 [Z 776]

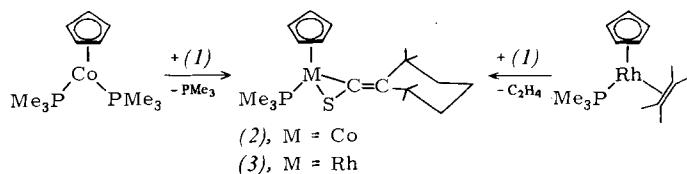
- [1] Übergangsmetall-Carben-Komplexe, 116. Mitteilung. – 115. Mitteilung: E. O. Fischer, W. Kleine, J. Organomet. Chem. 208, C27 (1980).
- [2] E. O. Fischer, F. R. Kreißl, C. G. Kreiter, E. W. Meineke, Chem. Ber. 105, 2558 (1972); P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 2160.
- [3] G. Wittig, F. Bickelhaupt, Chem. Ber. 91, 883 (1958).
- [4] C. G. Kreiter, V. Formáček, Angew. Chem. 84, 155 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 141 (1972).
- [5] L. J. Todd, J. R. Wilkinson, J. Organomet. Chem. 77, 1 (1974).
- [6] Monoklin, P₂/₁/n (Z=4), $a=716.5(5)$, $b=2256(3)$, $c=1087.5(6)$ pm, $\beta=114.14(5)^\circ$, $V=1604 \cdot 10^6$ pm³, $\rho_{ber}=1.47$ g/cm³ ($-10^\circ C$); 1722 Strukturfaktoren ($f \geq 3.9$, $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$), $Mo_K(\lambda=71.069$ pm, Graphitmonochromator), $R_1=0.078$, $R_2=0.070$ (Syntex P2₁/XTL).
- [7] U. Schubert, J. Organomet. Chem. 185, 373 (1980).
- [8] U. Schubert, A. Rengstil, J. Organomet. Chem. 166, 323 (1979).

Einkernige Übergangsmetallkomplexe mit CS₂-analoger Koordination eines Thioketens^[1]

Von Helmut Werner, Oswald Kolb, Ulrich Schubert und Klaus Ackermann^[1]

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

Metallkomplexe von CS₂ und analogen Liganden SCX (X = O, Se, NR etc.) interessieren als Modellsubstanzen für die komplexchemische Fixierung von CO₂^[2]. Wir berichteten kürzlich über C₅H₅(PMe₃)Co(η^2 -CS₂)^[3] und C₅H₅(PMe₃)Co(η^2 -SCSe)^[4], die durch Angriff der starken Metallbase C₅H₅Co(PMe₃)₂^[5] auf das elektrophile Kohlenstoffatom von CS₂ bzw. SCSe entstehen. Auch 1,1,3,3-Tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan (1), das im Gegensatz zu anderen Dialkylthioketenen bemerkenswert stabil ist, reagiert mit dieser Metallbase (in Benzol, 25°C) rasch und quantitativ zum Cobaltkomplex (2). Der entsprechende Rhodiumkomplex (3) bildet sich aus C₅H₅Rh(PMe₃)₂H₄^[6] und (1) in Benzol bei eintätigigem Erwärmen auf 60°C.



Die luftbeständigen Feststoffe (2) und (3) sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Die für die S=C=C-Gruppe in (1) charakteristische Valenzschwingung

[1] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. O. Kolb
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg
Priv.-Doz. Dr. U. Schubert, Dipl.-Chem. K. Ackermann
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der neuen Thioketen-Metallkomplexe (2) und (3).

- (2): $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 4.70$ (C_5H_5 ; s), 1.96, 1.75, 1.65, 1.62 (4CH_3 ; s), 0.84 (PMes_3 ; d, $J_{\text{PH}} = 9.8$ Hz), CH_2 -Signale des Sechsringes durch Methylresonanzen verdeckt. MS (70 eV): $m/z(I_1) = 382$ (13; M^+), 366 (2; $M^+ - \text{CH}_4$), 334 (3; $M^+ - 3\text{CH}_4$), 306 (1; $M^+ - \text{PMe}_3$), 200 (100; $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoPMe}_3^+$), 189 (7; $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$), 124 (15; CoC_5H_5)
 (3): $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 5.16$ (C_5H_5 ; d \times d, $J_{\text{PH}} = 1.5$, $J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz), 1.81, 1.66, 1.58, 1.57 (4CH_3 ; s), 1.05 (PMe_3 ; d \times d, $J_{\text{PH}} = 10.4$, $J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz), CH_2 -Signale verdeckt. MS (70 eV): $m/z(I_1) = 426$ (35; M^+), 410 (3; $M^+ - \text{CH}_4$), 244 (100; $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhPMe}_3^+$), 168 (37; RhC_5H_5)

[6] H. Werner, R. Feser, Angew. Chem. 91, 171 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 157 (1979).

[7] $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{CoPS}$ ($M_r = 382.5$), monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 947.6(3)$, $b = 1400(1)$, $c = 1541.5(5)$ pm, $\beta = 100.31(3)$ °, $V = 2012 \cdot 10^6$ pm 3 , $\rho_{\text{scr}} = 1.26$ g/cm 3 , $Z = 4$; 3126 Reflexe ($2^\circ \leq Q \leq 48^\circ$, MoK_α , $\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator, Syntex P2 $_1$ /XTL); Schweratommethode, $R_1 = 0.073$, $R_2 = 0.071$ für 2214 Struktur faktoren $F_0 \geq 4.2 \sigma(F_0)$.

[8] F. Carre, G. Cerveau, E. Colomer, R. J. P. Corriu, J. C. Young, L. Ricard, R. Weiss, J. Organomet. Chem. 179, 215 (1979).

[9] a) U. Behrens, F. Edelmann, J. Organomet. Chem. 118, C41 (1976); b) M. Green, R. B. L. Osborn, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1970, 944.

bei 1750 cm^{-1} ist in den IR-Spektren der Komplexe nicht mehr zu beobachten. Die daher nahegelegte *dihapto*-(η^2)-Koordination des Thioketen wird durch die Kristallstrukturanalyse von (2) bestätigt^[7].

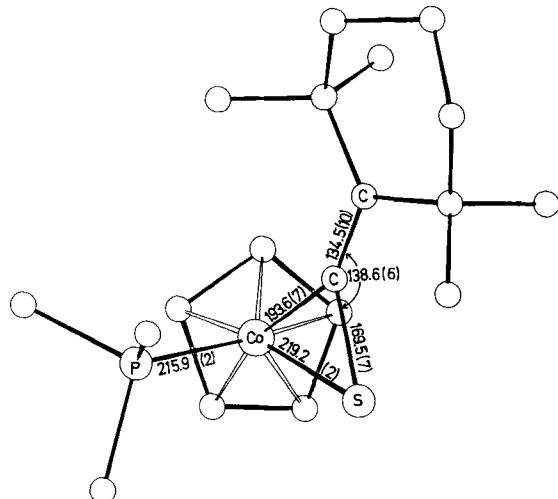


Abb. 1. Molekülstruktur von (2), projiziert senkrecht zur C_5H_5 -Ringebeine.

Die Bindungslängen und -winkel zwischen dem Co-Atom und der $\text{S}=\text{C}=\text{C}$ -Gruppe des Thioketenliganden belegen den CoSC -Dreiring. Während der Abstand Co—S einer Einfachbindung entspricht, ist für Co—C ein partieller Mehrfachbindungsanteil nicht auszuschließen^[8]. Ähnlich wie CS_2 , SCSe und anderen Heteroallenlen dürfte somit auch (1) beachtlicher π -Acceptorcharakter zukommen. Die These vergleichbarer Ligandeneigenschaften von CS_2 und Dialkylthioketen wie (1) stützen überdies die sehr ähnlichen Bindungswinkel $\text{S}=\text{C}=\text{C} = 138.6^\circ$ in (2) und $\text{S}=\text{C}=\text{S} = 141.2^\circ$ in $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\eta^2\text{-CS}_2)$ ^[3].

Einkernige Thioketen-Metallkomplexe sind bisher nur sehr wenige bekannt. Behrens et al.^[9a] beschrieben einen Komplex, in dem (1) vermutlich nur über das S-Atom an $\text{Cr}(\text{CO})_5$ gebunden ist. Iridium(I)- und Platin(0)-Komplexe mit η^2 -koordiniertem Bis(trifluormethyl)thioketen wurden von Stone et al.^[9b] synthetisiert, jedoch nicht ausgehend von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{S}$, sondern von heterocyclischen, CF_3 -substituierten Schwefelverbindungen.

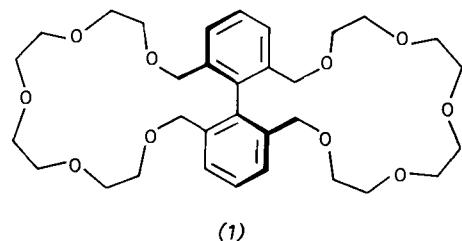
Eingegangen am 21. August,
in geänderter Form am 15. Oktober 1980 [Z 782]

- [1] Komplexe mit Kohlenstoffdisulfiden und -seleniden als Liganden, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt. Dr. U. Behrens danken wir für das Thioketen. – 4. Mitteilung: H. Werner, O. Kolb, R. Feser, U. Schubert, J. Organomet. Chem. 191, 283 (1980).
 [2] P. V. Yanoff, Coord. Chem. Rev. 23, 183 (1977); I. S. Butler, Acc. Chem. Res. 10, 359 (1977).
 [3] H. Werner, K. Leonhard, C. Burschka, J. Organomet. Chem. 160, 291 (1978).
 [4] H. Werner, O. Kolb, Angew. Chem. 91, 930 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 865 (1979).
 [5] H. Werner, W. Hofmann, Chem. Ber. 110, 3481 (1977).

Allosterische Effekte: Bindungscooperativität in einer Modellverbindung mit Untereinheiten^[**]

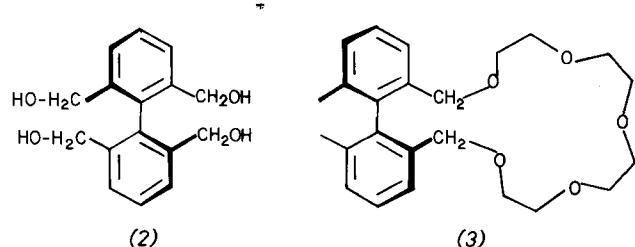
Von J. Rebek, Jr., R. V. Wattley, T. Costello, R. Gadwood und L. Marshall^[†]

Die Bindungscooperativität, die Hämoglobin gegenüber Sauerstoff zeigt, gehört zu den interessantesten Beispielen für allosterische Effekte. Diese Effekte – Wechselwirkungen zwischen weit auseinanderliegenden Bereichen von Enzymen oder Enzymmodellen – beruhen auf Konformationsänderungen, die durch Bindung eines Modulators hervorgerufen werden. Die katalytische Aktivität vieler Enzyme („allosterische Enzyme“) wird auf diese Weise reguliert^[1]. Es ist uns kürzlich gelungen zu zeigen, daß auch Prozesse, bei denen nur „kleine“ Moleküle in Lösung beteiligt sind, derartig kontrolliert werden können^[2]; wir berichten hier über das erste Modellsystem, das eine Bindungscooperativität zwischen zwei entfernten Seiten aufweist.



(1)

Die makrobicyclische Verbindung (1) erfüllt die Mindestanforderungen, die für ein solches Verhalten notwendig sind: symmetrisch angeordnete Bindungsstellen und ein Mechanismus für Konformationsänderungen, durch den die Bindung einer Substanz an einer Polyether-Seite eine erhöhte Bindungsfähigkeit auf der anderen Seite hervorruft. Speziell der Abstand zwischen den beiden benzylierten C-Atomen, der für die Bindung eines Ions auf einer Seite optimal ist, wird aufgrund der Starrheit des Biphe-



[†] Prof. Dr. J. Rebek, Jr., R. V. Wattley, T. Costello, R. Gadwood, L. Marshall
Department of Chemistry, University of Pittsburgh
Pittsburgh, Pennsylvania 15260 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health unterstützt; sie tragen auch die Betriebskosten für das 600 MHz-NMR-Gerät am Mellon-Institut der Carnegie-Mellon University.