

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 dunkelroter Farbe.

Nimmt man für die Komplexe eine quasioctaedrische Struktur an, so stimmen die vier ν_{CO} -Banden der IR-Spektren mit der Theorie überein; die kürzestwellige Schwingung entspricht der Rasse $A_1^{(2)}$, die längstwellige der Rasse B_2 .

Während die Einführung einer zweiten Carbenfunktion im Vergleich zu $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{OR})\text{R}^2]^{[4]}$ eine signifikante Abschrumpfung der Carbenkohlenstoffatome bewirkt, beobachtet man in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Todd et al.^[5] für die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -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 $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{Cr}$ - und $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{C}_{\text{Phenylen}}$ -Abstände entsprechen den bei anderen Alkoxy(aryl)carben-Komplexen des Chroms gefundenen Werten, lediglich $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{O}$ ist geringfügig verkürzt (vgl. ^[7]). Durch die Ringbildung werden die Winkel an C_{Carben} nicht entscheidend beeinflußt. Der Phenylenring ist mit den Atomen der beiden Carbengruppen weitgehend coplanar und zeigt innerhalb der Standardabweichungen keine Bindungslängenternanz.

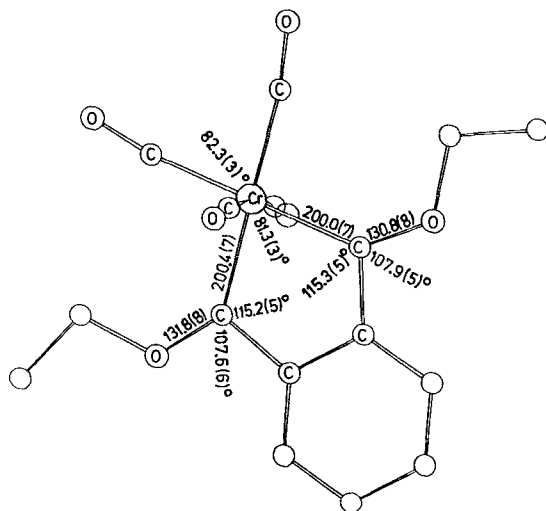


Abb. 1. Molekülstruktur des $(\text{CO})_4\text{Cr}$ -Biscarbenkomplexes (1) im Kristall.

Durch die Chelatwirkung des Biscarbenliganden (Winkel $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carben}}$ 81.3°) wird das Koordinationsoktaeder in zweifacher Hinsicht verzerrt (vgl. ^[8]): 1. Da in der Ebene der Carbenliganden die *trans*- $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Gruppierungen mit 179.0 und 178.5° nahezu linear sind und keine Verbiegung aus dieser Ebene stattfindet, ist $\text{C}_{\text{CO}}-\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ mit 82.3° ebenfalls sehr klein, während die Winkel *cis*- $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ 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 $171.7(3)^\circ$ ein.

Arbeitsvorschrift

Zur Suspension von 2.5 g (11.3 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 150 ml Tetrahydrofuran gibt man bei 0°C 80 ml 0.15 M Lösung von *o*-Dilithiobenzol in Ether, rührt 1 h, zieht das Lösungsmittel ab

und nimmt den Rückstand in 100 ml Dichlormethan (-10°C) auf. Nun wird eine Lösung von Triethyloxoniumsalz in CH_2Cl_2 zugetropft, bis das Gemisch nicht mehr alkalisch reagiert, und nach 15 min Rühren zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird bei -25°C mit Pentan/ CH_2Cl_2 ($5:1$) an Silicagel chromatographiert. Das Eluat der fast schwarzen Zone dampft man ein, löst in Pentan und läßt bei -78°C kristallisieren; $\text{Fp} = 115^\circ\text{C}$ (1). Analog erhält man (2), $\text{Fp} = 104^\circ\text{C}$, sowie (3), $\text{Fp} = 114^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 23. Dezember 1980 [Z 776]

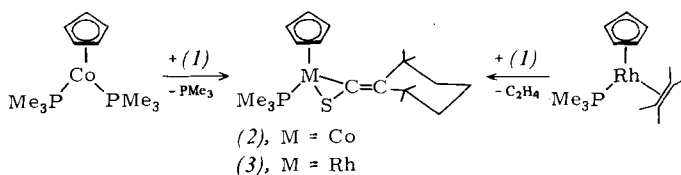
- [1] Übergangsmetall-Carben-Komplexe, 116. Mitteilung. – 115. Mitteilung: E. O. Fischer, W. Kleine, J. Organomet. Chem. 208, C27 (1980).
- [2] E. O. Fischer, F. R. Kreißl, C. G. Kreiter, E. W. Meineke, Chem. Ber. 105, 2558 (1972); P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 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, $\text{P}2_1/\text{n}$ ($Z=4$), $a=716.5(5)$, $b=2256(3)$, $c=1087.5(6)$ pm, $\beta=114.14(5)^\circ$, $V=1604 \cdot 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ver}}=1.47$ g/cm³ (-10°C); 1722 Strukturaktoren ($I \geq 3.9\sigma$, $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$), $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=71.069$ 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. Rengstl, J. Organomet. Chem. 166, 323 (1979).

Einkernige Übergangsmetallkomplexe mit CS_2 -analoger Koordination eines Thioketens^[1]

Von Helmut Werner, Oswald Kolb, Ulrich Schubert und Klaus Ackermann*

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

Metallkomplexe von CS_2 und analogen Liganden SCX ($\text{X}=\text{O}, \text{Se}, \text{NR}$ etc.) interessieren als Modellspezies für die komplexchemische Fixierung von CO_2 ^[2]. Wir berichteten kürzlich über $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\eta^2\text{-CS}_2)$ ^[3] und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\eta^2\text{-SCSe})$ ^[4], die durch Angriff der starken Metallbase $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ ^[5] auf das elektrophile Kohlenstoffatom von CS_2 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 $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$ ^[6] und (1) in Benzol bei eintägigem Erwärmen auf 60°C .



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

* 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 Thioeten-Metallkomplexe (2) und (3).

(2): ¹ H-NMR ([D ₆]Benzol): δ = 4.70 (C ₅ H ₅ ; s), 1.96, 1.75, 1.65, 1.62 (4 CH ₃ ; s), 0.84 (PMe ₃ ; d, J _{PH} = 9.8 Hz), CH ₂ -Signale des Sechsrings durch Methylresonanzen verdeckt. MS (70 eV): m/z(I) = 382 (13; M ⁺), 366 (2; M ⁺ - CH ₄), 334 (3; M ⁺ - 3 CH ₄), 306 (1; M ⁺ - PMe ₃), 200 (100; C ₅ H ₅ CoPMe ₃ ⁺), 189 (7; Co(C ₅ H ₅) ₂ ⁺), 124 (15; CoC ₅ H ₅ ⁺)
(3): ¹ H-NMR ([D ₆]Benzol): δ = 5.16 (C ₅ H ₅ ; d x d, J _{PH} = 1.5, J _{RHH} = 0.7 Hz), 1.81, 1.66, 1.58, 1.57 (4 CH ₃ ; s), 1.05 (PMe ₃ ; d x d, J _{PH} = 10.4, J _{RHH} = 1.0 Hz), CH ₂ -Signale verdeckt. MS (70 eV): m/z(I) = 426 (35; M ⁺), 410 (3; M ⁺ - CH ₄), 244 (100; C ₅ H ₅ RhPMe ₃ ⁺), 168 (37; RhC ₅ H ₅ ⁺)

bei 1750 cm⁻¹ ist in den IR-Spektren der Komplexe nicht mehr zu beobachten. Die daher nahegelegte *dihapto*-(η²-) Koordination des Thioeten wird durch die Kristallstrukturanalyse von (2) bestätigt^[7].

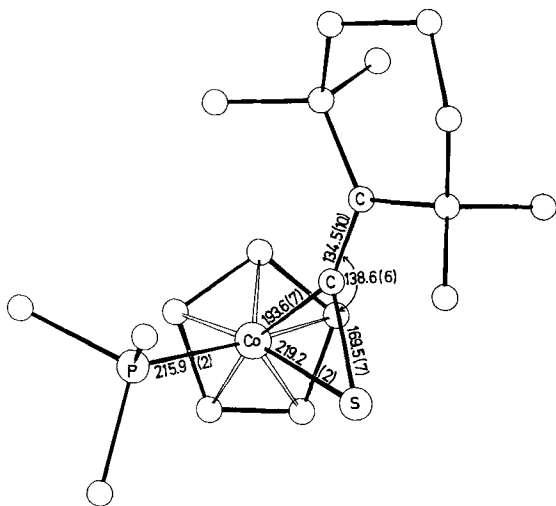


Abb. 1. Molekülstruktur von (2), projiziert senkrecht zur C₅H₅-Ringebene.

Die Bindungslängen und -winkel zwischen dem Co-Atom und der S=C=C-Gruppe des Thioetenliganden belegen den CoSC-Dreiring. Während der Abstand Co—S einer Einfachbindung entspricht, ist für Co—C ein partieller Mehrfachbindungsanteil nicht auszuschließen^[8]. Ähnlich wie CS₂, SCSe und anderen Heteroallen dürfte somit auch (1) beachtlicher π-Acceptorcharakter zukommen. Die These vergleichbarer Ligandeneigenschaften von CS₂ und Dialkylthioeten wie (1) stützen überdies die sehr ähnlichen Bindungswinkel S—C—C = 138.6° in (2) und S—C—S = 141.2° in C₅H₅(PMe₃)Co(η²-CS₂)^[3].

Einkernige Thioeten-Metallkomplexe sind bisher nur sehr wenige bekannt. Behrens et al.^[9a] beschrieben einen Komplex, in dem (1) vermutlich nur über das S-Atom an Cr(CO)₅ gebunden ist. Iridium(I)- und Platin(0)-Komplexe mit η²-koordiniertem Bis(trifluormethyl)thioeten wurden von Stone et al.^[9b] synthetisiert, jedoch nicht ausgehend von (CF₃)₂C=C=S, sondern von heterocyclischen, CF₃-substituierten Schwefelverbindungen.

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

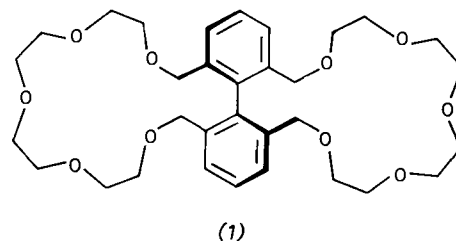
- [1] Komplexe mit Kohlenstoffsulfiden und -seleniden als Liganden, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt. Dr. U. Behrens danken wir für das Thioeten. - 4. Mitteilung: 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).

- [6] H. Werner, R. Feser, Angew. Chem. 91, 171 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 157 (1979).
- [7] C₁₅H₁₂CoPS (M_r = 382.5), monoklin, Raumgruppe P2₁/c, a = 947.6(3), b = 1400(1), c = 1541.5(5) pm, β = 100.31(3)°, V = 2012 · 10⁶ pm³, ρ_{ber} = 1.26 g/cm³, Z = 4; 3126 Reflexe (2° ≤ 2θ ≤ 48°), MoKα, λ = 71.069 pm, Graphit-Monochromator, Syntex P2₁/XTL; Schweratommethode, R₁ = 0.073, R₂ = 0.071 für 2214 Strukturaktoren F_o ≥ 4.2 σ(F_o).
- [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.

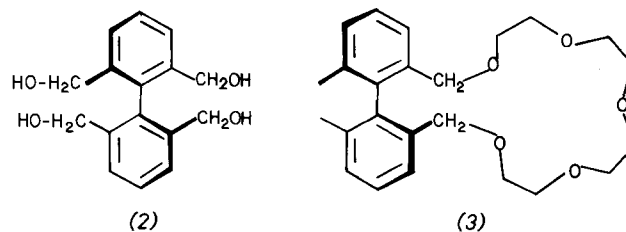
Allosterische Effekte: Bindungskoooperativität in einer Modellverbindung mit Untereinheiten^[*,*]

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

Die Bindungskoooperativität, 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 Bindungskoooperativität zwischen zwei entfernten Seiten aufweist.



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. Wattle, 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-Institute der Carnegie-Mellon University.