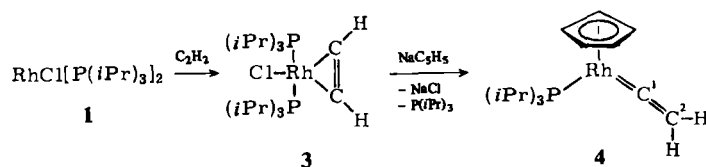


Synthese und Struktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{RhP}(\text{iPr})_3(\eta^2\text{-EC=CH}_2)]$ mit E = S, Se, Te: Erzeugung und Stabilisierung von Thioketen, Selenoketen und Telluroketen an einem Übergangsmetall**

Von Helmut Werner*, Justin Wolf, Ralf Zolk und Ulrich Schubert

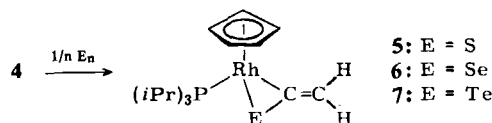
Während Thioketen $\text{CH}_2=\text{C}=\text{S}$ und Selenoketen $\text{CH}_2=\text{C}=\text{Se}$ äußerst reaktive, nur in der Gasphase nachweisbare Moleküle sind, ist Telluroketen unbekannt^[1]. Wir haben diese Spezies jetzt auf einfache Weise in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls erzeugt und die ersten Organometallverbindungen mit $\text{CH}_2=\text{C}=\text{E}$ (E = S, Se, Te) als Liganden charakterisiert.

Kürzlich hatten wir gezeigt, daß die Umsetzung von $\text{RhCl}[\text{P}(\text{iPr})_3]_2$ 1 mit PhC_2H und NaC_5H_5 über Alkin-, Alkynyl(hydrido)- und Alkynyl-Zwischenstufen zum Phenylvinyliden-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}=\text{CHPh})\text{P}(\text{iPr})_3$ 2 führt^[2]. Unter ähnlichen Bedingungen reagiert 1 auch mit Acetylen. In Pentan erhält man in 58% Ausbeute den gelben, oxidationsempfindlichen Komplex 3, der nach dem IR-Spektrum vermutlich eine Metallacyclopropen-Struktur hat^[3]. Die *trans*-Stellung der Triisopropylphosphan-Liganden geht aus den ^1H -NMR-Daten hervor. Eine ähnliche Struktur wird für $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_2)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$ postuliert^[4].



Die Reaktion von 3 mit NaC_5H_5 (Tetrahydrofuran, 25°C , 1 h) ergibt den Vinyliden-Komplex 4 (Ausb. 35%)^[3]. Strukturbeweisend ist neben dem IR- vor allem das ^{13}C -NMR-Spektrum (in C_6D_6), das neben den Signalen für die Phosphan- und Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome zwei Dubletts von Dubletts bei $\delta = 311.41$ und 94.14 enthält, die C^1 bzw. C^2 des Vinylidenliganden zuzuordnen sind. Bei der Phenylvinyliden-Verbindung 2^[2] werden die entsprechenden Signale bei $\delta = 316.99$ bzw. 116.31 beobachtet.

4 reagiert mit Schwefel (in Hexan), Selen und Tellur (in Benzol) in guter Ausbeute (E = S: 45%; E = Se und Te: 70%) zu den einkernigen, intensiv farbigen Chalcogenoketen-Rhodiumverbindungen 5–7^[3]. Die Reaktivität der Chalcogene nimmt von Schwefel über Selen zu Tellur stark ab; rotes Selen ist erheblich reaktiver als die graue Modifikation. Während 5 (rot) und 6 (rotbraun) luftstabil sind, ist 7 (grün) oxidationsempfindlich. Lösungen von 7 (z. B. in C_6H_6) zersetzen sich langsam zu 4 und Tellur; weitere Produkte sind nicht nachweisbar.



* Prof. Dr. H. Werner, J. Wolf, R. Zolk, Prof. Dr. U. Schubert
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG, Ludwigshafen, und der DEGUSSA AG, Hanau, unterstützt. Dr. G. Lange, Dr. W. Buchner und Dr. D. Scheutzwow danken wir für die MS- und NMR-Spektren.

Die NMR-Spektren von 5–7^[3] bestätigen den Strukturvorschlag. Da die Verbindungen chiral sind, beobachtet man in den ^1H -NMR-Spektren von 5 und 6 zwei Signale für die diastereotopen Methylgruppen der $\text{P}(\text{iPr})_3$ -Liganden; für 7 ist die diastereotopie Verschiebung zu gering, um noch aufgelöst werden zu können. Die CH_2 -Protonen der Chalcogenoketene ergeben für E = S ein AX-, für E = Se ein A₂- und für E = Te ein AB-Muster; für E = S und Se tritt zusätzliche PH-Kopplung auf.

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von 5 zeigt Figur 1^[5]. 5 ist in der Weise fehlgeordnet, daß jede Lage von beiden Enantiomeren, und zwar im Verhältnis von ca. 87 : 13, besetzt ist. Die beiden Enantiomere können durch eine 180° -Drehung des Thioketen-Liganden ineinander umgewandelt werden. Die Ebene durch Rh, P und den Schwerpunkt des Fünfrings schneidet die $\text{C}(1)\text{--S}$ -Bindung genau in der Mitte; die Ebenen $\text{C}_5(\text{Mitte})\text{--Rh--P}$ und $\text{Rh--S--C}(1)$ schließen einen Winkel von 86.7° ein. $\text{C}(2)$ liegt nur $8(2)$ pm außerhalb der letztgenannten Ebene. Der Winkel $\text{S--C}(1)\text{--C}(2)$ ist etwa ebenso groß wie der SCS-Winkel in $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\eta^2\text{-CS}_2)$ 8^[6a] und wie der SCC-Winkel in $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\eta^2\text{-SC}=\text{CCMe}_2(\text{CH}_2)_3\text{CMe}_2)$ 9^[6b].

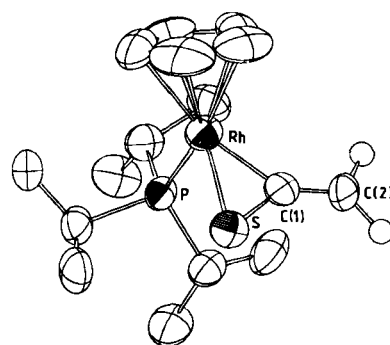


Fig. 1. Struktur von 5 im Kristall. Die Fehlordnung des Thioketen-Liganden ist nicht gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: Rh–P 228.6(2), Rh–S 238.0(3), Rh–C(1) 196(2), S–C(1) 169(3), C(1)–C(2) 131(3); S–Rh–P 92.7(1), S–Rh–C(1) 44.7(6), P–Rh–C(1) 95.1(6), Rh–S–C(1) 54.3(7), Rh–C(1)–C(2) 140.5(18), S–C(1)–C(2) 138.1(18).

5–7 sind unseres Wissens die ersten Metallkomplexe des unsubstituierten Thio-, Seleno- und Telluroketens. Von substituierten Thioketenen haben Behrens et al.^[7a] und wir^[6b] ein- und zweikernige Metallverbindungen synthetisiert; davon ist 9 in struktureller Hinsicht 5 an die Seite zu stellen. Stone et al.^[7b] erhielten Iridium(I)- und Platin(0)-Komplexe mit η^2 -gebundenem Bis(trifluormethyl)thioketen, allerdings nicht ausgehend von (noch unbekanntem) $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{S}$, sondern von CF_3 -substituierten, heterocyclischen Schwefelverbindungen.

Eingegangen am 22. Juli 1983 [Z 484]

- [1] a) H. Bock, B. Solouki, G. Bert, P. Rosmus, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1663; H. Bock, S. Aygen, P. Rosmus, B. Solouki, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3187, zit. Lit.; b) D. R. Hogg, J. K. Lundquist, A. Ohno, *Org. Comp. Sulphur, Selenium, Tellurium* 6 (1981) 131.
- [2] J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 95 (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 414.
- [3] Für alle Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen, für 4–7 korrekte Molmassebestimmungen vor. IR in KBr, bei 4 in Hexan. ^1H - und ^{13}C -NMR bei 25°C in C_6D_6 , int. TMS. – 3: Gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 153^\circ\text{C}$; IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1712\text{ cm}^{-1}$; ^1H -NMR (60 MHz): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 3.54$ (dt, $J_{\text{RH}} = 2.5$, $J_{\text{PH}} = 0.3$ Hz), $\delta(\text{PCHCH}_3) = 2.50$ (m), $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_3) = 1.47$ (dvt, $J_{\text{HH}} = 6.0$, $N = 12.0$ Hz). – 4: Braune Kristalle, $\text{Fp} = 66^\circ\text{C}$; IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1622\text{ cm}^{-1}$; ^1H -NMR (60 MHz): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.47$ (m), $\delta(\text{CCH}_2) = 2.95$ (dd, $J_{\text{PH}} = 4.6$, $J_{\text{RH}} = 1.5$ Hz), $\delta(\text{PCHCH}_3) = 2.30$ (m), $\delta(\text{PCH}_2\text{CH}_3) = 1.34$ (dd, $J_{\text{PH}} = 13.4$, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz); ^{13}C -NMR (400 MHz): $\delta(\text{CCH}_2) = 311.41$ (dd, $J_{\text{RHC}} = 66.1$, $J_{\text{PC}} = 27.6$ Hz), $\delta(\text{CCH}_2) = 94.14$ (dd, $J_{\text{RHC}} = 17.0$, $J_{\text{PC}} = 3.7$ Hz), $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 85.93$ (s), $\delta(\text{PCHCH}_3) = 24.43$ (d,

$J_{PC} = 22.9$ Hz), $\delta(\text{PCHCH}_3) = 19.87$ (s). - 5: Rote Kristalle, $F_p = 161^\circ\text{C}$; IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1618$ cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): $\delta(\text{CH}_2) = 5.81$ (dd, $J_{HH} = 2.7$, $J_{PH} = 1.0$ Hz) und 5.55 (dd, $J_{HH} = 2.7$, $J_{PH} = 1.1$ Hz), $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.10$ (dd, $J_{PH} = 1.4$, $J_{RH} = 0.6$ Hz), $\delta(\text{PCHCH}_3) = 1.92$ (m), $\delta(\text{PCHCH}_3) = 1.04$ (dd, $J_{PH} = 13.4$, $J_{HH} = 7.0$ Hz) und 1.00 (dd, $J_{PH} = 13.3$, $J_{HH} = 7.0$ Hz). - 6: Rotbraune Kristalle, $F_p = 169^\circ\text{C}$; IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1615$ cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): $\delta(\text{CH}_2) = 5.79$ (d, $J_{PH} = 1.1$ Hz), $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.09$ (dd, $J_{PH} = 1.5$, $J_{RH} = 0.6$ Hz), $\delta(\text{PCHCH}_3) = 2.02$ (m), $\delta(\text{PCHCH}_3) = 1.05$ und 1.04 (dd, $J_{PH} = 13.4$, $J_{HH} = 7.1$ Hz). - 7: Grüne Kristalle, $F_p = 102^\circ\text{C}$; IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1572$ cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): $\delta(\text{CH}_2) = 5.68$ (dd, $J_{HH} = 4.4$, $J_{RH} = 1.2$ Hz) und 5.51 (d, $J_{HH} = 4.4$ Hz), $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.12$ (dd, $J_{PH} = 1.5$, $J_{RH} = 0.6$ Hz), $\delta(\text{PCHCH}_3) = 2.12$ (m), $\delta(\text{PCHCH}_3) = 1.03$ (dd, $J_{PH} = 13.3$, $J_{HH} = 7.1$ Hz).

[4] H. L. M. van Gaal, J. P. J. Verlaan, *J. Organomet. Chem.* 133 (1977) 93.

[5] Monoklin (aus Pentan), Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$; $a = 887.7(5)$, $b = 1644.2(8)$, $c = 1213.9(6)$ pm, $\beta = 91.98(4)^\circ$, $V = 1770.7 \cdot 10^6$ pm³; $\rho_{\text{ber.}} = 1.45$ g/cm³; $3^\circ < 2\theta < 48^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71.069$ pm); 2783 unabhängige Reflexe, empirische Absorptionskorrektur, Lage der Wasserstoffatome vorwiegend aus Differenz-Fourier-Synthesen, teilweise nach idealer Geometrie berechnet; $R_1 = 0.074$, $R_2 = 0.078$ für 2269 Strukturfaktoren ($F_0 > 3.92\sigma$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50533, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] a) H. Werner, K. Leonhard, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 291; b) H. Werner, O. Kolb, U. Schubert, K. Ackermann, *Angew. Chem.* 93 (1981) 583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 593.

[7] a) D. Wormsbächer, F. Edelmann, U. Behrens, *Chem. Ber.* 114 (1981) 153; 115 (1982) 1332; b) M. Green, R. B. L. Osborn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* 1970, 944.

Synthese und Struktur von $[\text{CuMo}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{L}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5))]$: Monomeres Kupfer(II)acetat als Synthesebaustein eines Heterometall-Zweikernkomplexes**

Von Helmut Werner*, Joachim Roll, Klaus Linse und Manfred L. Ziegler

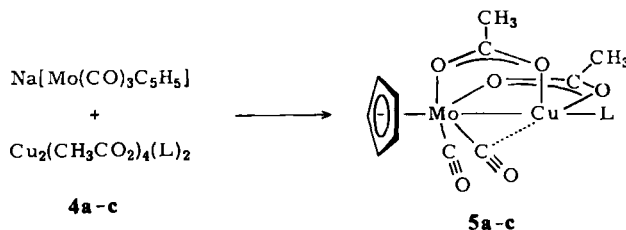
Metallkomplexe mit heteronuclearen Metall-Metall-Bindungen finden zur Zeit im Zusammenhang mit der Herstellung selektiv wirkender Heterogenkatalysatoren großes Interesse^[1]. Im Blickpunkt stehen dabei vor allem Verbindungen mit einem elektronenreichen und einem elektronenarmen Übergangsmetall, die eine synergetische Wechselwirkung aufeinander ausüben.

Wir haben bereits gezeigt, daß Heterometall-Dreikerncluster, z. B. 3, schrittweise aus einkernigen Metallverbindungen aufgebaut werden können^[2].

In den Verbindungen 1–3 liegt Palladium in der Oxidationsstufe +1 vor. Da Cu^{II} ebenso wie Pd^{I} ein d^9 -System ist und von Cu^{II} zahlreiche Zweikernkomplexe mit Carb-

oxylat-Brücken bekannt sind, versuchten wir, den Ligandenaustausch CH_3CO_2 gegen $[\text{M}]$ (wie in $2 \rightarrow 3$) auf Addukte des dimeren Kupfer(II)-acetats zu übertragen.

Die Reaktion von $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$ ($= \text{Na}[\text{M}]$) mit **4a–c** (C_6H_6 , 25°C , 2 d) ergibt blaßrote, luftempfindliche Feststoffe (**5a–c**), die vom Nebenprodukt $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ ^[7] chromatographisch getrennt werden können. **5a–c** sind diamagnetisch und enthalten Cu und Mo im Verhältnis 1:1. Aus den Intensitäten der $^1\text{H-NMR}$ -Signale geht hervor, daß pro Cyclopentadienylring ein Pyridin- und zwei Acetatliganden vorliegen^[3].



a: $\text{L} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; **b:** $\text{L} = 4\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$; **c:** $\text{L} = 4\text{-}t\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **5a–c** zeigen neben den Signalen für die C_5H_5 -, $\text{RC}_5\text{H}_4\text{N}$ - und CH_3CO_2 -Kohlenstoffatome jeweils ein Signal bei $\delta \approx 252$ ^[3], das auf C in CO-Gruppen hindeutet. Entsprechend der chemischen Verschiebung sollten sich diese in Brückenposition befinden^[4]. Wie die Röntgen-Strukturanalyse^[5] von **5b** beweist, liegen im Kristall jedoch allenfalls schwach verbrückende CO-Gruppen vor. Während die Carbonylgruppe $\text{C}(2)\text{--O}(2)$ weitgehend terminalen Charakter hat, ist $\text{C}(1)\text{--O}(1)$ als „semibridging“^[6] zu betrachten. Bemerkenswert ist der Abstand Cu--Mo , der signifikant kürzer als in den von Müller et al. eingehend untersuchten Cu--Mo -Verbindungen mit $\mu\text{-S}$ -Brücken ist^[8]. Die Fünfringe MoOCOCu sind planar und bilden miteinander einen Winkel von 84.29° .

Wie noch nicht abgeschlossene Versuche zeigen, entstehen bei den Reaktionen von **4a–c** mit $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5]$ wahrscheinlich ebenfalls Heterometall-Zweikernkomplexe. Außer diesen und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$ ^[7] erhält man hierbei noch die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3(\text{OCOCH}_3)$, die nicht aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ und $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ zugänglich ist und für die eine Kristallstrukturanalyse vorliegt^[9].

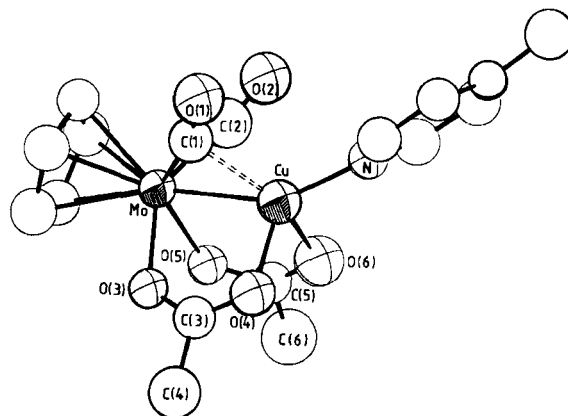


Fig. 1. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel $[\circ]$: Cu--Mo 255.8(1), $\text{Mo--C}(1)$ 196.6(9), $\text{Mo--C}(2)$ 195.3(9), $\text{Cu}\cdots\text{C}(1)$ 213.7(9), $\text{Cu}\cdots\text{C}(2)$ 246.0(8), $\text{Mo--O}(3)$ 216.9(6), $\text{Mo--O}(5)$ 216.5(5), $\text{Cu--O}(4)$ 211.6(6), $\text{Cu--O}(6)$ 210.7(5), Cu--N 199.5(6), $\text{C}(1)\text{--O}(1)$ 120.6(11), $\text{C}(2)\text{--O}(2)$ 118.4(11), $\text{C}(3)\text{--O}(3)$ 126.8(9), $\text{C}(3)\text{--O}(4)$ 123.4(9), $\text{C}(5)\text{--O}(5)$ 127.7(8), $\text{C}(5)\text{--O}(6)$ 122.3(9); $\text{Mo--C}(1)\text{--O}(1)$ 164.5(6), $\text{Mo--C}(2)\text{--O}(2)$ 172.6(7), $\text{C}(1)\text{--Mo--C}(2)$ 76.9(4), Mo--Cu--N 150.4(2), $\text{O}(3)\text{--Mo--O}(5)$ 77.1(2), $\text{O}(4)\text{--Cu--O}(6)$ 94.4(2), $\text{O}(5)\text{--Mo--Cu}$ 77.3(1), $\text{O}(3)\text{--Mo--Cu}$ 79.6(1), $\text{O}(6)\text{--Cu--Mo}$ 94.1(1), $\text{O}(4)\text{--Cu--Mo}$ 93.7(1), $\text{O}(4)\text{--Cu--N}$ 100.5(2), $\text{O}(6)\text{--Cu--N}$ 110.4(2).

Eingegangen am 22. Juli 1983 [Z 485]

* Prof. Dr. H. Werner, J. Roll
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Prof. Dr. M. L. Ziegler, K. Linse
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. D. Scheutzw danken wir für die 400MHz-NMR-Spektren und Prof. Dr. U. Schubert für wichtige Diskussionsbeiträge.