

plexe **2** (Tabelle 1) stimmen gut mit denen anionischer 19-Valenzelektronen(VE)-Cobaltkomplexe des Typs [Cyclopentadienyl( $\pi^4$ -ligand)cobalt]<sup>0[7,8]</sup> überein. Die Daten des neutralen 17-VE-Komplexes Bis(pentafluorphenyl)( $\eta^6$ -toluol)cobalt<sup>[9]</sup> oder anderer 17-VE-Komplexe von Cobalt weichen davon deutlich ab. Wir nehmen deshalb für **2** ein zu den 19-VE-Komplexanionen analoges HOMO an ( $b_2$ ), das überwiegend am Metallzentrum lokalisiert ist<sup>[7a]</sup>.

Versuche, **2a** und **2c** zu **2a**<sup>+</sup> bzw. **2c**<sup>+</sup> chemisch oder elektrochemisch zu oxidieren, blieben bislang erfolglos. Die Lebensdauer der vermuteten 18-VE-Komplekxkationen **2**<sup>+</sup> ist auch bei  $-60^\circ\text{C}$  so kurz, daß rein irreversible Oxidationen beobachtet werden.

Bei der thermischen Zersetzung der Komplexe **2a** und **2b** entsteht Hexamethylbenzol neben wenig **3a** bzw. **3b**. Diese liefern bei höheren Temperaturen ebenfalls das Cyclotrimer von 2-Butin.

Ersetzt man das Alkin in der Reaktion mit dem Cokondensat **1** durch Acetonitril, so bilden sich aus dem Toluolkomplex **1**,  $\text{R} = \text{CH}_3$ , 0,9% des dunkelroten Trimetallatetrahedrans  $\mu_3$ -Benzylidin-tris(toluolcobalt) **4** neben viel metallischem Cobalt. Komplex **4** konnte beim thermischen Zerfall von **1**,  $\text{R} = \text{CH}_3$ , nicht beobachtet werden.

Die Kristallstrukturanalyse<sup>[10]</sup> beweist die auch aus den Spektren ableitbare Molekülstruktur. **4** ist eng mit **3** verwandt und entsteht formal durch den Ersatz eines RC-Fragments durch eine isolobale Arencobalteinheit (Abb. 3).

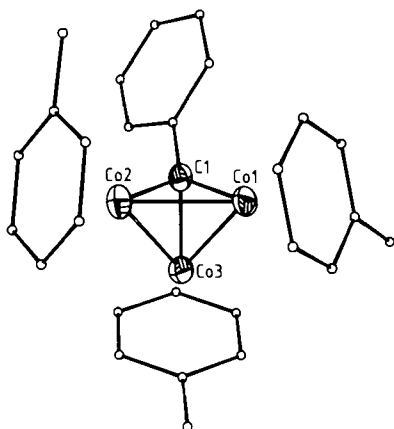


Abb. 3. Struktur von **4** im Kristall.

In der Elementarzelle des Kristalls befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, die keine signifikanten Unterschiede aufweisen. Die drei Cobaltatome bilden ein fast gleichseitiges Dreieck mit Abständen von 2.405(2) bis 2.431(2) Å und werden symmetrisch von der Benzylidengruppe verbrückt [C1-Co-Abstände zwischen 1.84(1) und 1.87(1) Å]. Die Abstände der Cobaltatome von den Ringkohlenstoffatomen der Toluolliganden betragen 2.07(2) bis 2.18(2) Å. Alle Strukturdaten liegen damit im Bereich der Erwartungswerte<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 10. Dezember 1987 [Z 2533]

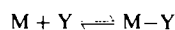
- [1] M. Drieß, D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufele, U. Zenneck, M. Regitz, W. Rösch, *J. Organomet. Chem.* **334** (1987) C35.
- [2] a) T. G. Groshens, B. Henne, D. E. Bartok, K. J. Klabunde, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3629; b) K. J. Klabunde, D. Ralston, R. Zoellner, H. Hattori, Y. Tanaka, *J. Catal.* **55** (1978) 213.
- [3] G. Vitulli, S. Bertozzi, M. Vignali, R. Lazzaroni, P. Salvatori, *J. Organomet. Chem.* **326** (1987) C33.
- [4] R. D. W. Kemmit, D. R. Russell in G. Wilkinson, F. G. A. Stone (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 5, Pergamon, Oxford 1982, S. 195.

- [5] a) Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 5.975(5)$ ,  $b = 8.67(1)$ ,  $c = 17.32(2)$  Å,  $V = 897$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . 789 beobachtete Reflexe ( $I \geq \sigma_I$ ). Zweikreisdiffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan, schneller Zerfall der Kristalle während der Messung. Co und Butin-C-Atome anisotrop, der fehlgeordnete Benzolligand wurde mit zwei starren  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Ringen (C-C 1.395, C-H 0.95 Å) mit anisotropen Temperaturfaktoren für die C-Atome verfeinert,  $R = 0.046$ . b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52910, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] B. Capelle, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, A. L. Beauchamps, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4662.
- [7] a) T. A. Albright, W. E. Geiger, Jr., J. Moraczewski, B. Tulyathan, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4787; b) H. von Willigen, W. E. Geiger, Jr., M. D. Rausch, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 581.
- [8] W. Siebert, M. El-Din M. El-Essawi, R. Full, J. Heck, *Z. Naturforsch. B40* (1985) 458.
- [9] J. H. Ammeter, C. Elschenbroich, T. J. Groshens, K. J. Klabunde, R. O. Kühne, R. Möckel, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 3307.
- [10] Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 17.504(8)$ ,  $b = 16.581(6)$ ,  $c = 18.130(7)$  Å,  $\beta = 115.70(3)^\circ$ ,  $V = 4741$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ . 3315 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma_I$ ). Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan. Co- und C-Atome anisotrop, die Toluolringe als starre Ringe (C-C 1.425, C-H 0.95 Å), H-Atome mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren für jeden Ring,  $R = 0.058$  [5b].
- [11] W. L. Olson, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7675.

## Elementarreaktionen an Metall-Schwefel-Zentren: Baseninduzierte Substitution von $\text{PPh}_3$ in $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{bmae})]^{*+}$

Von Dieter Sellmann\* und Olaf Käßler

Die Übergangsmetallatome in den aktiven Zentren zahlreicher Oxidoreduktasen von Sulfat-Oxidase bis Nitrogenase sind überwiegend von Schwefelliganden und in Einzelfällen zusätzlich von Oxo- oder Aminliganden umgeben<sup>[1]</sup>. Ungeklärt für praktisch alle diese Enzyme ist der molekulare Ablauf der Elementarreaktionen, also auch z. B. der Mechanismus der Anlagerung oder Abspaltung eines Substrats Y nach



Vielfach wird dabei angenommen, daß die Metallzentren im Ruhezustand Schutzliganden L tragen, die in Vorläuferreaktionen abgespalten werden müssen, um freie Koordinationsstellen für die Anlagerung von Y zu erzeugen. Eine chemische Kernfrage dabei ist, welche Bedeutung die Schwefelliganden und ihr Ersatz durch z. B. Aminliganden für solche Reaktionen besitzen. Wir haben nun gefunden, daß in koordinativ gesättigten Thioether-dithiolato-Komplexen wie **1** ( $\text{dttd}^{2-} = 2,2'$ -Ethyldithiobis(thiophenolat)) die  $\pi$ -Donoreigenschaften der S-Atome für die Erzeugung freier Koordinationsstellen (bzw. die Abspaltung von L) ausreichen, in Amino-dithiolato-Komplexen wie **2** ( $\text{bmae}^{2-} = 2,2'$ -Ethyldiiminobis(thiophenolat)) die Abspaltung von L aber erst durch einen indirekten (rückwärtigen) Basenangriff an der NH-Gruppe des Gerüstliganden  $\text{bmae}^{2-}$  ermöglicht wird.

[\*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. O. Käßler  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[\*\*] Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, 35. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.  $\text{bmae}^{2-} = 2,2'$ -Ethyldiiminobis(thiophenolat). – 34. Mitteilung: D. Sellmann, P. Frank, F. Knoch, *J. Organomet. Chem.* **339** (1988) 1298.



[9] a) **6**: 400 mg (0.44 mmol) **2** in 40 mL THF werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 0.8 mL (1.3 mmol) *n*BuLi-Lösung (1.6 M in Hexan) und bei Raumtemperatur mit 0.08 mL (1.3 mmol) MeI versetzt. Nach 2 h Rühren wird mit 5 mL MeOH hydrolysiert. Man dampft das Lösungsmittel ab, wäscht den Rückstand mit 50 mL Et<sub>2</sub>O und kristallisiert **6** aus Aceton durch Überschichten mit Pentan. Ausbeute 150 mg (37%, nicht optimiert) analysenreines **6**. Aceton. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS int.):  $\delta = 1.45, 2.70$  (s,  $2 \times \text{CH}_3$ ), 1.00–4.00 (m,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 2.10 (s, Aceton), 7.00–8.00 (m,  $\text{PPh}_3 + \text{C}_6\text{H}_4$ ). MS:  $m/z$  780 ( $M^+ - \text{CH}_3$ ). b) Die Mono- oder Dialkylierung von Thiolato-Komplexen wird maßgeblich von der Ladung der primär gebildeten Spezies gesteuert; vgl. dazu D. Sellmann, M. Waeber, G. Huttner, I. Zsolnai, *Inorg. Chim. Acta* 118 (1986) 49.

## Umwandlung offenkettiger Thioether-dithiolato- in cyclische Thioether-Liganden durch C–S-Bindungsspaltung und -knüpfung an Ru-Zentren: Synthese des Trithiobenzol[9]krone-3-Komplexes [Ru(Bzo-9S3)(CO)Br<sub>2</sub>]\*\*

Von Dieter Sellmann\*, Falk Knoch und Christina Wronna

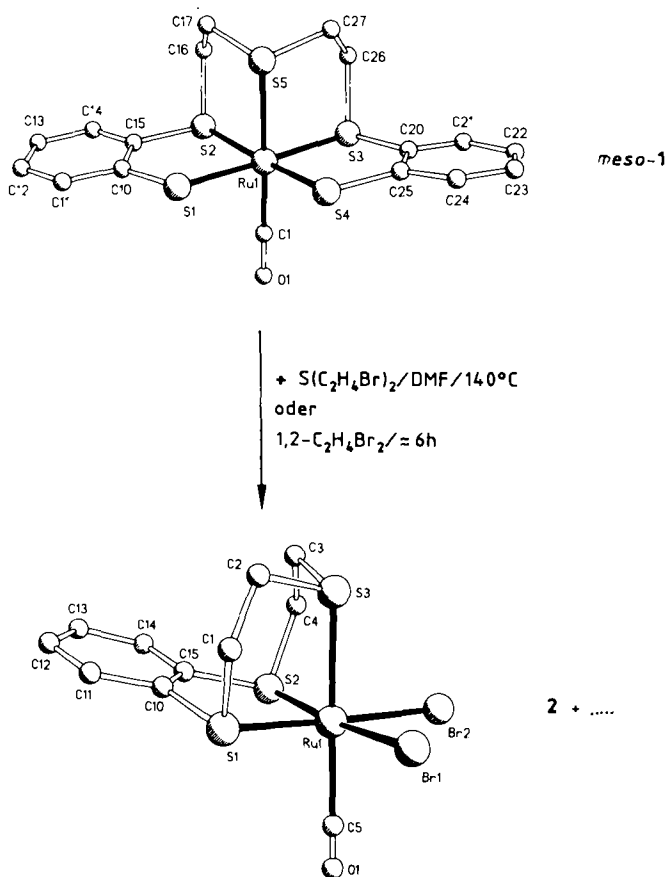
Schwefelkoordinierte Übergangsmetalle als aktive Zentren zahlreicher Oxidoreduktasen sind unmittelbar an vielen Lebensprozessen beteiligt<sup>[1]</sup>. Für ein grundlegendes molekulares Verständnis dieser Prozesse ist die Kenntnis der spezifischen Eigenschaften erforderlich, die den Metallzentren durch Schwefelliganden aufgeprägt werden. Dazu zählen u. a. ungewöhnliche Strukturen<sup>[2]</sup>, die Koordination, Aktivierung und Stabilisierung stabiler oder instabiler Teilchen wie CO, NO und N<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>[3]</sup>, die Stabilisierung koordinativ und elektronisch ungesättigter Metallzentren<sup>[4]</sup> sowie die Fähigkeit vieler Schwefelliganden, ungewöhnliche Oxidationsstufen von Metallen zugänglich zu machen<sup>[5]</sup>. Von gleicher Bedeutung sind Reaktionen der Schwefelligandengerüste und die Frage, wie die Reaktivität z. B. von koordinierten Thiolaten durch die Metalle, ihre Oxidationsstufen sowie Coliganden beeinflusst wird. Eine spezifische Reaktionssteuerung durch Metalle haben wir jetzt bei den homologen [M(CO)(dpttd)]-Komplexen des Eisens und Rutheniums beobachtet (dpttd<sup>2−</sup> = 2,2′-[Thio-bis(ethylenthio)]bis(thiophenolat)<sup>[6]</sup>. Während der dpttd<sup>2−</sup>-Ligand in [Fe(CO)(dpttd)] von Bis(2-bromethyl)sulfid bereits in siedendem THF zum Makrocyclus Hexathio-dibenzo[18]krone-6 (Bzo<sub>2</sub>-18S6)<sup>[7]</sup> alkyliert wird, reagiert [Ru(CO)(dpttd)] **1** erst oberhalb 120°C (in DMF). Die Umsetzung verläuft jedoch gänzlich anders und führt zu einem Komplex mit dem neuen Liganden Trithiobenzol[9]krone-3 (Bzo-9S3).

**1** wird durch Alkylierung von *cis*-[Ru(CO)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2−</sup> auf dem Wege über [Ru(CO)<sub>2</sub>(dpttd)] erhalten<sup>[8]</sup>. Wie wir jetzt fanden, ist **1** thermisch so beständig, daß es selbst 5 h Erhitzen in DMF auf 140°C übersteht. Aus diesen Lösungen wurde **1**·DMF in Einkristallen erhalten und röntgenographisch als *meso*-Form<sup>[9,10]</sup> charakterisiert.

Der Versuch, den dpttd-Liganden in *meso*-**1** mit Bis(2-bromethyl)sulfid zu Bzo<sub>2</sub>-18S6 zu alkylieren, ergab zwar eine neue CO-Spezies, jedoch nicht das erwartete [Ru(CO)(Bzo<sub>2</sub>-18S6)]Br<sub>2</sub>, sondern den durch Abspaltung einer *o*-Benzoldithiolat-Gruppe gebildeten Komplex

[Ru(Bzo-9S3)(CO)Br<sub>2</sub>] **2**, der ebenfalls röntgenographisch charakterisiert wurde<sup>[11]</sup>.

Obwohl sich bei **1** eine leichtere Alkylierung des dpttd-Liganden als beim Fe-Analogon erwarten ließ, weil das [Ru(CO)]-Fragment elektronenreicher als das [Fe(CO)]-Fragment ist, reagiert **1** erst unter wesentlich energiereicheren Bedingungen und außerdem zu einem andersartigen Produkt.



Für die Deutung der unerwarteten Reaktion und die bemerkenswerten Reaktivitätsunterschiede der homologen Fe- und Ru-Komplexe sind folgende Befunde wichtig:

1) Der CO-Ligand von **1** ist im Gegensatz zum CO-Liganden von [Fe(CO)(dpttd)] kinetisch inert. Bei der Alkylierung von **1** mit Bis(2-bromethyl)sulfid treten daher nicht wie beim Fe-Komplex durch CO-Abspaltung intermediär freie Koordinationsstellen auf, die die Bildung neuer [MS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>]-Fünfringe begünstigen.

2) **2** entsteht auch bei der Umsetzung von **1** mit 1,2-Dibromethan. Der Bruch der C–S-Bindung im dpttd-Liganden wird daher wahrscheinlich durch den Angriff des Alkylierungsmittels eingeleitet; offenbleiben muß dabei bislang, ob dieser elektrophil oder radikalisch erfolgt.

Strukturell bemerkenswert in **1**<sup>[10]</sup> sind die Ru–S-Abstände in der Ru(S1–S4)-Ebene, die nahezu gleiche Werte aufweisen. Sie liegen zwischen 235.9(2) und 237.7(2) pm und damit im normalen Bereich für Ru<sup>II</sup>-Komplexe dieses Typs. Deutlich größer ist jedoch mit 242.4(2) pm der Ru–S-Abstand *trans* zum CO-Liganden. Daß dies ein echter *trans*-Effekt von CO ist, folgt aus dem entsprechenden Ru–S-Abstand im verwandten Komplex [Ru(PPh<sub>3</sub>)L] von nur 235.7(2) pm<sup>[8]</sup>. L ist hier ein dpttd-Ligand, der in den beiden Benzolringen zusätzlich vier *t*Bu-Gruppen enthält. Ein

[\*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dr. F. Knoch, C. Wronna  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[\*\*] Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, 36. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. M. Moll danken wir für die NMR-Spektren. – 35. Mitteilung: D. Sellmann, O. Käßler, *Angew. Chem.* 100 (1988) 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 5.