

plex 2 (Tabelle 1) stimmen gut mit denen anionischer 19-Valenzelektronen(VE)-Cobaltkomplexe des Typs [Cyclopentadienyl(π^4 -ligand)cobalt]^{17,8} überein. Die Daten des neutralen 17-VE-Komplexes Bis(pentafluorphenyl)(η^6 -toluol)cobalt⁹ 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^[7a].

Versuche, 2a und 2c zu 2a⁺ bzw. 2c⁺ chemisch oder elektrochemisch zu oxidieren, blieben bislang erfolglos. Die Lebensdauer der vermuteten 18-VE-Komplexkationen 2⁺ ist auch bei -60°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, R=CH₃, 0.9% des dunkelroten Trimetalate-trahedrans μ_3 -Benzylidin-tris(toluolcobalt) 4 neben viel metallischem Cobalt. Komplex 4 konnte beim thermischen Zersetzen von 1, R=CH₃, nicht beobachtet werden.

Die Kristallstrukturanalyse^[10] 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).

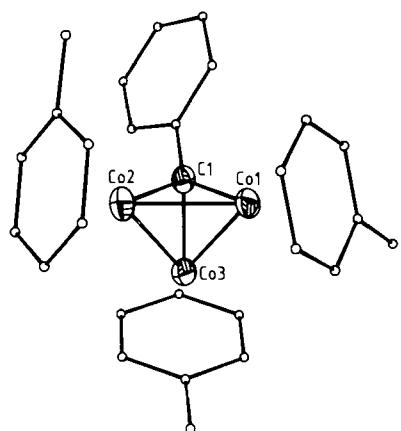


Abb. 3. Struktur von 4 im Kristall.

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^[11].

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) C 35.
- [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. Bertozi, M. Vignali, R. Lazzaroni, P. Salvatori, *J. Organomet. Chem.* 326 (1987) C 33.
- [4] R. D. W. Kemmitt, 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, $V=897$ Å³, $Z=4$. 789 beobachtete Reflexe ($I \geq \sigma_I$). Zweikreisdiffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, ω -Scan, schneller Zerfall der Kristalle während der Messung. Co und Butin-C-Atome anisotrop, der fehlgeordnete Benzolligand wurde mit zwei starren C₆H₅-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. Dartigueneuve, Y. Dartigueneuve, 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, $\beta=115.70(3)^\circ$, $V=4741$ Å³, $Z=8$. 3315 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma_I$). Vierkreisdiffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, ω -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 PPh₃ in [Ru(PPh₃)₂(bmae)]**

Von Dieter Sellmann* und Olaf Käppler

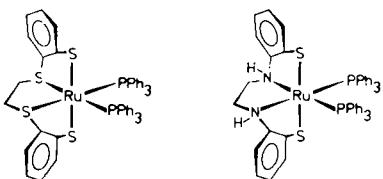
Die Übergangsmetallatome in den aktiven Zentren zahlreicher Oxidoreduktasen von Sulfat-Oxidase bis Nitrogenase sind überwiegend von Schwefelliganden und in Einzelfällen zusätzlich von Oxo- oder Aminliganden umgeben^[11]. Ungeklärt für praktisch alle diese Enzyme ist der molekulare Ablauf der Elementarreaktionen, 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 (dttd²⁺=2,2'-Ethylendithiobis(thiophenolat)) die π -Donoreigenschaften der S-Atome für die Erzeugung freier Koordinationsstellen (bzw. die Abspaltung von L) ausreichen, in Amino-dithiolato-Komplexen wie 2 (bmae²⁺=2,2'-Ethylendiiminobis(thiophenolat)) die Abspaltung von L aber erst durch einen indirekten (rückwärtigen) Basenangriff an der NH-Gruppe des Gerüstliganden bmae²⁺ ermöglicht wird.

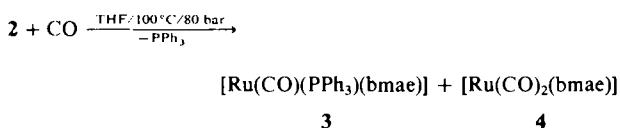
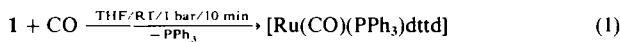
[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. O. Käppler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[**] Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, 35. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. bmae²⁺=2,2'-Ethylendiiminobis(thiophenolat). - 34. Mitteilung: D. Sellmann, P. Frank, F. Knoch, *J. Organomet. Chem.* 339 (1988) 1298.



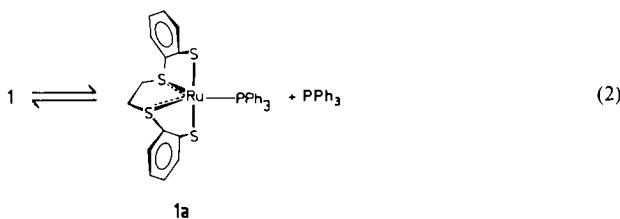
[Ru(PPh₃)₂(dttd)] **1** [Ru(PPh₃)₂(bmae)] **2**

1^[2a] und **2**^[2b] sind isoelektronisch und isostrukturell, verhalten sich aber völlig unterschiedlich: **1** reagiert bereits bei Raumtemperatur und 1 bar CO rasch nach Gleichung (1), **2** ist bei gleichen oder auch erheblich energischeren Bedingungen überraschenderweise völlig inert.



Erst oberhalb 100 °C und 80 bar CO reagiert auch **2**, wobei nebeneinander **3** und **4** entstehen^[3].

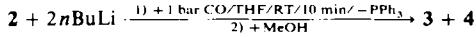
Der Vergleich von **1** und **2** zeigt, daß die hohe Reaktivität von **1** nicht auf sterischen Gründen wie den sperrigen PPh₃-Liganden beruht, sondern eher elektronische Ursachen hat. In der koordinativ ungesättigten Zwischenstufe **1a** [Gl. (2)] dürfte das fünffach koordinierte 16e-Rutheniumzentrum durch p-Elektronen der Thioether-S-Atome oder p_{π,S}-d_{π,Ru}-Bindungen stabilisiert werden^[4].



umzentrum durch p-Elektronen der Thioether-S-Atome oder p_{π,S}-d_{π,Ru}-Bindungen stabilisiert werden^[4].

Um diese Deutung zu stützen, haben wir versucht, im unreaktiven **2** die σ-Donor-Aminfunktionen zu deprotonieren^[5]. Die resultierenden σ-π-Donor-Amidozentren sollten ebenso wie die Thioether-S-Atome in **1** koordinativ ungesättigte Zwischenstufen stabilisieren (vgl. **1a**).

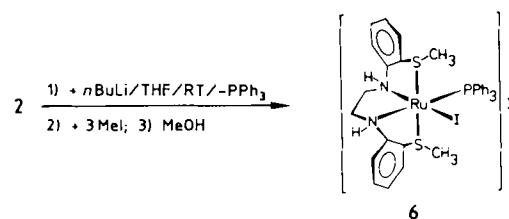
In der Tat reagiert **2** in Gegenwart starker Basen wie nBuLi oder Na[N(SiMe₃)₂] rasch mit CO (Raumtemperatur, 1 bar CO). Die gelbe THF-Lösung von **2** wird bei Zu-



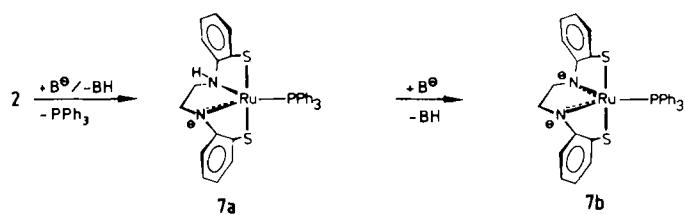
satz von nBuLi tiefrot; 10 min Röhren unter CO und anschließende Hydrolyse mit MeOH liefern nebeneinander **3** und **4**^[6].

Die Deprotonierung der Aminfunktionen ist IR-spektroskopisch (Abwesenheit der ν_{NH}-Bande von **2** bei 3230 cm⁻¹), durch H⁺/D⁺-Austausch, der nur bei vorherigem Zusatz von nBuLi eintritt^[7], und durch das Alkylierungsverhalten von **2** nachweisbar. Während **2** mit MeI (Überschuß) nur das an einem Thiolat-S-Atom alkylierte Derivat **5**^[8] liefert, werden bei Zusatz von nBuLi beide Thiolat-S-Atome alkyliert, und gleichzeitig wird PPh₃ gegen Iodid ausgetauscht^[9].

[Ru(PPh₃)₂(bmaeCH₃)] **5**



Die Bildung von **5** und **6** zeigt zugleich, wie durch die NH-Deprotonierung die Zahl der Alkylierungsschritte determiniert wird. Alle Befunde weisen auf die primäre Bildung der koordinativ ungesättigten Zwischenstufen **7a** und **7b** hin, in denen die Ru-Zentren durch p-Elektronen der Amidogruppen stabilisiert werden.



Die Einführung von Aminliganden in die Schwefelkoordinationssphäre der Metallatome in Oxidoreduktasen kann somit zu einer pH-Abhängigkeit der Substitutions- oder Anlagerungs-Abspaltungs-Reaktionen führen.

Eingegangen am 12. November 1987 [Z 2498]

[1] Vgl. dazu z. B.: a) W. E. Newton in A. Müller, B. Krebs (Hrsg.): *Sulfur, its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio- and CosmospHERE and Technology*, Elsevier, Amsterdam 1984, S. 409; b) T. G. Spiro (Hrsg.): *Molybdenum Enzymes*, Wiley, New York 1985.

[2] a) D. Sellmann, E. Böhnen, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1026; b) D. Sellmann, U. Reineke, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 310 (1986) 83.

[3] Alle Reaktionen wurden unter N₂ durchgeführt. Umsetzung von **2** mit CO: 200 mg (0.22 mmol) **2** in 30 mL THF werden 5 d bei 100 °C und 80 bar CO-Druck geführt. Nach Abdampfen von THF werden die Produkte IR- und massenspektroskopisch identifiziert. **3**: ν_{CO} = 1935 cm⁻¹, m/z 666 (M⁺, EI); **4**: ν_{CO} = 2050, 1975 cm⁻¹, m/z 432 (M⁺, EI).

[4] Zur Stabilisierung koordinativ und elektronisch ungesättigter Metallkomplexe durch π-Donor-S-Liganden vgl. auch Eigenschaften und Struktur von (NEt₂)₂[Cr(CO)₃(S₂C₆H₄)]; D. Sellmann, W. Ludwig, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) 199.

[5] Die Deprotonierung von Aminliganden (Bildung von σ-π-Donor-Amidoliganden) wurde zur Erklärung des S_NCB-Mechanismus bei Substitutionsreaktionen von Ammin-Cobalt-Komplexen herangezogen: vgl. dazu a) F. Basolo, R. G. Pearson: *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2. Aufl., Wiley, New York 1967; b) J. P. Purras, R. Nakon, J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 3837. Andere Autoren führen den starken Labilisierungseffekt von NH₂-Gruppen jedoch auf deren Basizität zurück: c) D. A. Buckingham, P. A. Marzilli, A. M. Sargeson, *ibid.* 8 (1969) 1595.

[6] Umsetzung von **2** mit CO in Gegenwart von nBuLi: 200 mg (0.22 mmol) **2** in 30 mL THF werden bei -78 °C mit 0.3 mL (0.48 mmol) nBuLi-Lösung (1.6 M in Hexan) versetzt. Die tiefrote Lösung wird bei Raumtemperatur 10 min unter CO gerührt und anschließend mit 5 mL MeOH versetzt. Nach Abdampfen der Lösungsmittel werden die Produkte **3** und **4** IR- und massenspektroskopisch identifiziert (siehe [3]).

[7] Deuterierung von **2**: 45 mg (0.05 mmol) **2** in 20 mL THF werden bei -78 °C mit 0.063 mL (0.1 mmol) nBuLi-Lösung (1.6 M in Hexan) versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Hydrolyse mit einigen Tropfen D₂O werden die Lösungsmittel abgedampft. Man nimmt den Rückstand mit CH₂Cl₂ auf, filtriert und dampft CH₂Cl₂ ab. IR: ν_{N,D} = 2415 cm⁻¹.

[8] 5: 400 mg (0.44 mmol) **2** in 40 mL THF werden mit 1 mL (16 mmol) MeI versetzt. Nach 3 h Röhren bei Raumtemperatur wird das ausgefallene beige **5** (444 mg = 97% Rohprodukt) abgetrennt, in CH₂Cl₂ gelöst und durch Überschichten mit MeOH bei Raumtemperatur auskristallisiert. Ausbeute 295 mg (64%) **5** · MeOH, korrekte C, H, N-Analyse. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 2.55 (s, CH₃), 3.40 (s, MeOH), 1.50–3.60 (m, CH₂–CH₂), 5.05, 5.65 (m, 2 × NH), 6.20–7.70 (m, PPh₃ + C₆H₄). MS: m/z 780 (M⁺ – PPh₃).

[9] a) 6: 400 mg (0.44 mmol) **2** in 40 mL THF werden bei -78°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 Röhren wird mit 5 mL MeOH hydrolysiert. Man dampft das Lösungsmittel ab, wäscht den Rückstand mit 50 mL Et₂O und kristallisiert **6** aus Aceton durch Überschichten mit Pentan. Ausbeute 150 mg (37%, nicht optimiert) analysenreines **6** · Aceton. ¹H-NMR (60 MHz, CD₃Cl₂, TMS int.): δ = 1.45, 2.70 (s, 2 \times CH₃), 1.00–4.00 (m, CH₂–CH₂), 2.10 (s, Aceton), 7.00–8.00 (m, PPh₃ + C₆H₄). MS: *m/z* 780 (*M*⁺ – CH₃I). b) Die Mono- oder Dialkylierung von Thiolato-Komplexen wird maßgeblich von der Ladung des primär gebildeten Spezies gesteuert; vgl. dazu D. Sellmann, M. Waeber, G. Huttner, I. Zsolnai, *Inorg. Chim. Acta* 118 (1986) 49.

[Ru(Bzo-9S3)(CO)Br₂] **2**, der ebenfalls röntgenographisch charakterisiert wurde^[11].

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 energischeren Bedingungen und außerdem zu einem andersartigen Produkt.

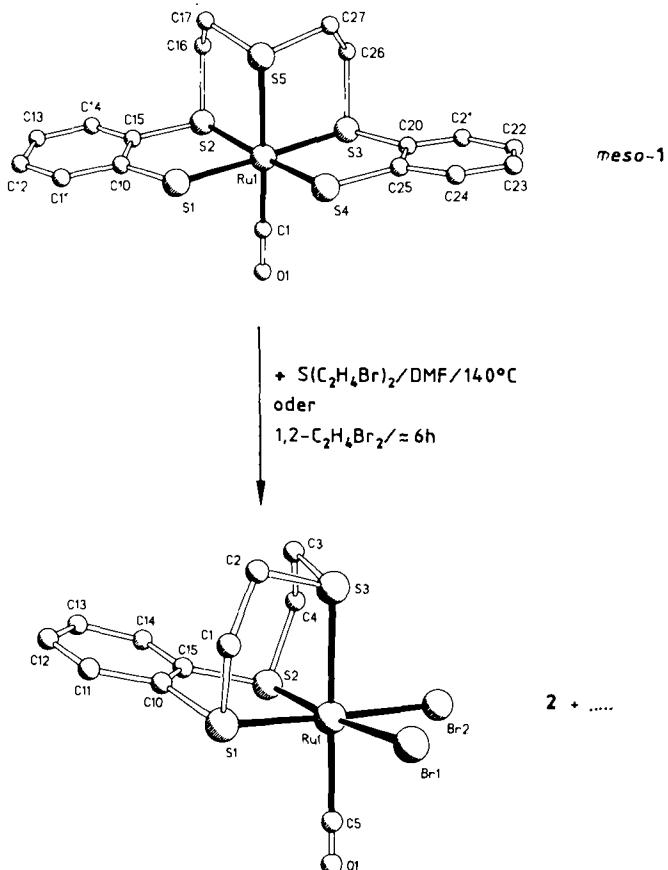
Umwandlung offenkettiger Thioether-dithiolato-in cyclische Thioether-Liganden durch C–S-Bindungsspaltung und -knüpfung an Ru-Zentren: Synthese des Trithiobenzo[9]krone-3-Komplexes [Ru(Bzo-9S3)(CO)Br₂]^{**}

Von Dieter Sellmann*, Falk Knoch und Christina Wronna

Schwefelkoordinierte Übergangsmetalle als aktive Zentren zahlreicher Oxidoreduktasen sind unmittelbar an vielen Lebensprozessen beteiligt^[1]. 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^[2], die Koordination, Aktivierung und Stabilisierung stabiler oder instabiler Teilchen wie CO, NO und N₂H₂^[3], die Stabilisierung koordinativ und elektronisch ungesättigter Metallzentren^[4] sowie die Fähigkeit vieler Schwefelliganden, ungewöhnliche Oxidationsstufen von Metallen zugänglich zu machen^[5]. Von gleicher Bedeutung sind Reaktionen der Schwefelligandgerüste 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 (dpttd²⁺ = 2,2'-[Thio-bis(ethylenthio)]bis(thiophenolat)^[6]). Während der dpttd²⁺-Ligand in [Fe(CO)(dpttd)] von Bis(2-bromethyl)sulfid bereits in siedendem THF zum Makrocyclus Hexathiodibenzo[18]krone-6 (Bzo₂-18S6)^[7] 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 Trithiobenzo[9]krone-3 (Bzo-9S3).

1 wird durch Alkylierung von *cis*-[Ru(CO)₂(S₂C₆H₄)₂]²⁺ auf dem Wege über [Ru(CO)₂(dpttd)] erhalten^[8]. 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^[9, 10] charakterisiert.

Der Versuch, den dpttd-Liganden in *meso*-**1** mit Bis(2-bromethyl)sulfid zu Bzo₂-18S6 zu alkylieren, ergab zwar eine neue CO-Spezies, jedoch nicht das erwartete [Ru(CO)(Bzo₂-18S6)]Br₂, sondern den durch Abspaltung einer *o*-Benzoldithiolat-Gruppe gebildeten Komplex



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 [MS₂C₂]-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**^[10] 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^{II}-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(PPh₃)L] von nur 235.7(2) pm^[8]. 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. Käppler, *Angew. Chem.* 100 (1988) 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 5.