

[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 Thiola-to-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.

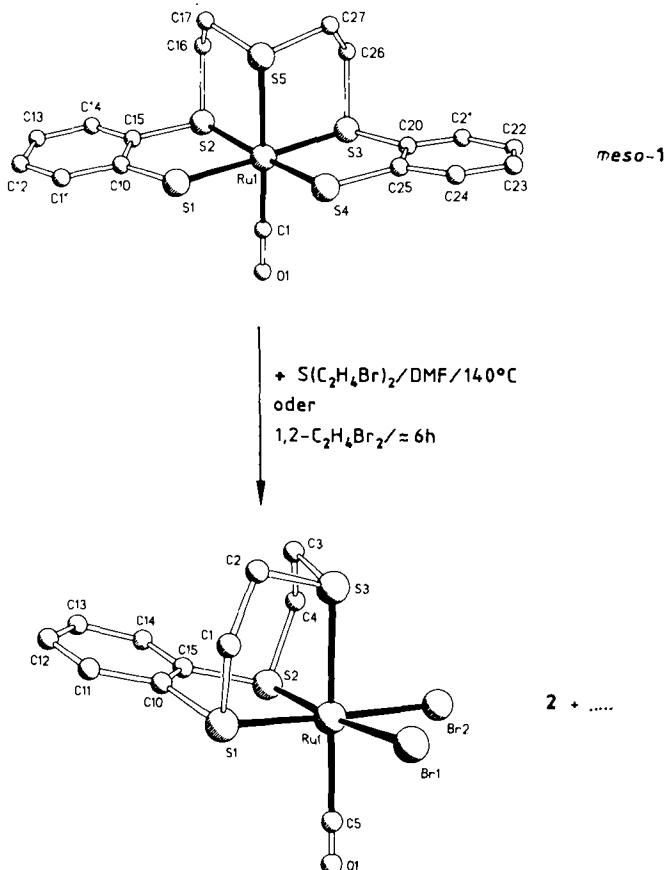
Umwandlung offenkettiger Thioether-dithiolato-in cyclische Thioether-Liganden durch C–S-Bindungsspaltung und -knüpfung an Ru-Zentren: Synthese des Trithiobenzo[9]krone-3-Komplexes [Ru(Bzo-9S3)(CO)Br₂]^{**}

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'-[Thiobis(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.

ähnlicher Effekt ist in **2** zu beobachten^[11]. Die beiden Ru-S-Abstände *trans* zu den Br-Liganden betragen im Mittel 230.3(4) pm; der Ru-S-Abstand *trans* zum CO-Liganden ist mit 242.6(4) pm aber erheblich größer.

Die Spiegelsymmetrie von **1** und **2**, die röntgenographisch nahegelegt wird, folgt aus den ¹³C-NMR-Spektren beider Komplexe: Sie weisen für die Schwefelliganden jeweils nur acht bzw. fünf Signale auf.

Trithiobenzof[9]krone-3 (Bzo-9S3) ist das erste benzo-anellierte Derivat von Trithio[9]krone-3 (oder 1,4,7-trithiacyclonan). Dieser Ligand hat in jüngster Zeit vielfache Beachtung gefunden, da er wegen seiner auch in freiem Zustand bevorzugten starren *endo*-Konfiguration^[13] hervorragende Komplexbildungseigenschaften aufweist^[5b,c]; diese Starrheit des Neunringes dürfte durch den Benzolring noch vergrößert werden. Die Synthese von **2** aus **1** zeigt, wie die Bildung solcher sterisch gehinderter Ringsysteme an bestimmten Metallzentren zur Hauptreaktion werden kann.

Arbeitsvorschriften

Alle Reaktionen wurden unter N₂ in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

- a) Einkristalle von *meso*-**1** · DMF: Eine bei 140°C gesättigte Lösung von **1** in DMF wird im Verlauf von 12 h auf 20°C abgekühlt. Die Kristalle werden abfiltriert, mit Et₂O gewaschen und 3 h im Hochvakuum getrocknet. ν_{CO} (IR) [cm⁻¹]: 1960 (in DMF), 1950 (in KBr). ¹³C[¹H]-NMR (270 MHz, 293 K, in [D₆]DMF oder CD₂Cl₂): δ = 198.1 (CO); 156.5, 132.7, 130.5, 130.2, 129.5, 122.9 (C₆H₄); 49.7, 35.9 (C₂H₄). MS: *m/z* 498 [M⁺].
- b) **2** aus **1** und S(C₂H₄Br)₂: 1.5 g (2.6 mmol) **1** · DMF und 694 mg (2.8 mmol) S(C₂H₄Br)₂ werden in 50 mL DMF 5 h auf 130–140°C erhitzt, bis im IR-Spektrum der Lösung als intensivste Bande die ν_{CO} -Absorption von **2** bei 1980 cm⁻¹ auftritt. Nach vollständigem Abdampfen der Lösungsmittel wird der viskose Rückstand mit 5 × 10 mL CH₂Cl₂ digeriert; das zurückbleibende pulverförmige **2** (604 mg, 45%) liefert bei der Umkristallisation aus CH₂Cl₂ (35–20°C) Einkristalle von **2** · CH₂Cl₂ (korrekte Elementaranalysen). ν_{CO} (IR) [cm⁻¹]: 1985 (in DMF), 2000 (in CH₂Cl₂), 1975 (in KBr). ¹³C[¹H]-NMR (270 MHz, 293 K, in [D₆]DMSO): δ = 195.9 (CO); 137.8, 132.3, 131.9 (C₆H₄); 46.3, 33.8 (C₂H₄). MS: *m/z* 517 [M⁺].
- c) **2** aus **1** und C₂H₄Br₂: 920 mg (1.63 mmol) **1** · DMF und 0.16 mL (1.80 mmol) 1,2-C₂H₄Br₂ werden in 60 mL DMF 6 h auf 140°C erhitzt, wobei die Reaktion wie oben IR-spektroskopisch verfolgt wird. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der viskose Rückstand erst mit 2 × 20 mL CH₂Cl₂ extrahiert; der nun pulvrige Rückstand wird aus 5 mL DMF (20–0°C) umkristallisiert. Man erhält 180 mg dunkelorange Kristalle von **2** (22%, nicht optimiert, korrekte Elementaranalysen).

Eingegangen am 30. November 1987 [Z 2517]

- [1] Vgl. dazu z. B.: W. E. Newton in A. Müller, B. Krebs (Hrsg.): *Sulfur, its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio- and Cosmophere and Technology*, Elsevier, Amsterdam 1984, S. 409–477.
 [2] I. G. Dance, *Polyhedron* 5 (1986) 1037.
 [3] D. Sellmann, G. Binker, J. Keller, M. Waeber, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas (J. R. Neth. Chem. Soc.)* 106 (1987) 312.
 [4] D. Sellmann, W. Ludwig, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) 199.
 [5] Vgl. dazu z. B. a) J. A. McCleverty, *Prog. Inorg. Chem.* 10 (1968) 49; b) J. Clarkson, R. Yagbasan, P. J. Blower, S. C. Rawle, S. R. Cooper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 950; c) M. N. Bell, A. J. Blake, M. Schröder, H. J. Küppers, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* 99 (1987) 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 253; zit. Lit.
 [6] Die Abkürzung wurde schon vor einiger Zeit eingeführt.
 [7] D. Sellmann, P. Frank, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1107; Nomenklaturvorschläge für Thiokrionether etc. siehe G. A. Melson in G. A. Melson (Hrsg.): *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum Press, New York 1979, S. 121.
 [8] D. Sellmann, G. Binker, M. Moll, C. F. Campana, *Inorg. Chim. Acta* 130 (1987) 221.
 [9] Zur Isomerie von dpttd-Komplexen siehe D. Sellmann, G. Binker, M. Moll, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* 327 (1987) 403.
 [10] *meso*-**1** · DMF: $Pna2_1$, $a = 753.5(2)$, $b = 1262.6(2)$, $c = 2399.0(7)$ pm, $V_{\text{hex}} = 2282(1) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $T = 312$ K, $\lambda \text{MoK}\alpha$, ω -Scan, $3.0 < \omega < 15^\circ$ min⁻¹, $3 < 2\theta < 50^\circ$. 2497 unabhängige Reflexe, davon 2263 mit $F > 4\sigma(F)$. LS-Parameter 307. Strukturlösung und -verfeinerung mit SHELLXTL PLUS; $R = 0.031$, $R_w = 0.025$. – Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Ru1-S1 237.2(2), Ru1-S2 235.9(2), Ru1-S3 236.5(2), Ru1-S4

237.7(2), Ru1-S5 242.4(2), Ru1-C1 185.3(7); S5-Ru1-S1 88.3(1), S5-Ru1-S2 86.9(1), S5-Ru1-S3 86.8(1), S5-Ru1-S4 85.8(1), S1-Ru1-S2 87.0(1), S2-Ru1-S3 97.2(1), S3-Ru1-S4 87.2(1), S1-Ru1-S4 87.9(1) [12].

- [11] **2** · CH₂Cl₂: $P2_1/c$, $a = 858.0(2)$, $b = 1324.4(4)$, $c = 1625.6(6)$ pm, $\beta = 95.43(2)^\circ$, $V_{\text{hex}} = 1844(1) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $T = 200$ K, $\lambda \text{MoK}\alpha$, ω -Scan, $2.4 < \omega < 15^\circ$ min⁻¹, $3 < 2\theta < 54^\circ$. 4008 unabhängige Reflexe, davon 2318 mit $F > 4\sigma(F)$. LS-Parameter 215. Strukturlösung und -verfeinerung mit SHELLXTL PLUS, direkte Methoden; $R = 0.065$, $R_w = 0.065$. – Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Ru1-S1 230.0(4), Ru1-S2 230.6(4), Ru1-S3 242.6(4), Ru1-Br1 254.2(2), Ru1-Br2 254.6(2), Ru1-C5 202.3(20); S1-Ru1-S2 88.8(1), S1-Ru1-S3 86.3(1), S1-Ru1-Br1 89.4(1), Br1-Ru1-Br2 91.4(1), Br1-Ru1-C5 91.2(4) [12].

- [12] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52794, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [13] R. S. Glass, G. S. Wilson, W. N. Setzer, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5068.

Rhodium-katalysierte reduktive Carbonylierung von Methylformiat zu Acetaldehyd**

Von Didier Vanhoye, Serge Melloul, Yves Castanet, André Mortreux und Francis Petit*

Die reduktive Carbonylierung von Methanol mit Synthesegas (CO/H₂) zu Acetaldehyd ist ausgiebig untersucht worden^[1]. Diese Reaktion wird, zumindest bis zu einem gewissen Grad, durch die meisten Metalle der achten Übergangsgruppe in Kombination mit einem halogenhaltigen Promotor katalysiert; am aktivsten sind dabei Cobalsalze mit einem Iodidpromotor^[2]. Allerdings schwankt die Selektivität je nach den Versuchsbedingungen in den meisten Fällen zwischen 50 und 80%. Als wichtigste Nebenprodukte treten Ethanol, Methylacetat, Essigsäure und 1,1-Dimethoxyethan auf.

Ebenso kennt man die Carbonylierung von Methylacetat zu Acetanhydrid^[3] (Rhodium-katalysiert) oder Acetaldehyd und Essigsäure^[4] (Cobalt-katalysiert). Diese Systeme können auch Methylformiat zu Essigsäure isomerisieren^[5], und im Zusammenhang mit der Ruthenium-katalysierten Hydrocarbonylierung von Methylformiat wurde auch die unselektive Bildung von Acetaldehyd neben Methanol und Ethanol mitgeteilt^[6].

Wir beschreiben nun einen selektiven Weg zu Acetaldehyd über die durch Rhodiumkomplexe katalysierte Reaktion von Methylformiat mit Kohlenmonoxid.

In einem typischen Fall reagiert eine Lösung von Methylformiat in *N*-Methylpyrrolidon (NMP) im Autoklaven bei 180°C und 80 bar mit CO in Gegenwart von RhCl₃ · 3 H₂O und LiI gemäß Gleichung (1) zu Acetaldehyd und CO₂.

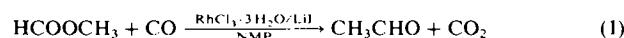


Tabelle 1 zeigt anhand einiger typischer Ergebnisse, daß mehrere Rhodiumverbindungen als Katalysatorvorstufe eingesetzt werden können, ohne daß sich die Aktivität oder Selektivität bezüglich der Acetaldehydbildung (bis zu etwa 80%) wesentlich ändert. Dagegen ist die Anwesenheit eines salzartigen Iodids A[⊕]I[⊖] (A[⊕] = Alkalimetall-Ion oder

[*] Prof. Dr. F. Petit, Dr. D. Vanhoye, S. Melloul, Dr. Y. Castanet, Prof. Dr. A. Mortreux
Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, UA CNRS 402
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille
USTL Flandres Artois, BP 108
F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der USINOR Steel und der Agence Française pour la Maîtrise de l'Energie gefördert.