

bindung Dibenzo[2.2]metaparacyclophandien **5** mit 67% Ausbeute isoliert. **5** bildet farblose Kristalle (aus Hexan), die sich bei ca. 250°C zersetzen. Der Strukturbeweis für **5** beruht auf ¹H-NMR-spektroskopischen Daten^[9]. Die Protonen H-5, H-6, H-7 und H-8 ergaben in [D₆]Aceton bei 24°C nur einen einzigen, schwierig zu entdeckenden, extrem breiten Peak bei δ=6.95. Dieser interessante Befund deutet darauf hin, daß die Signale der vier *p*-Phenylenprotonen von **5** koaleszieren, weil der *p*-Phenylenring durchschwingt^[5,6]. Um dies zu beweisen, führten wir temperaturabhängige NMR-Studien an **5** sowie an **4** durch. Beim Erhitzen von **5** in CDBr₃-Lösung von 24 auf 96°C wurde der breite Peak nach und nach schmäler, bis ein Singulett bei δ=6.95 für H-5, H-6, H-7 und H-8 resultierte. Wurde hingegen eine Lösung von **5** in [D₆]Aceton von 24 auf -21°C abgekühlt, traten zwei Singulette bei δ=6.51 und δ=7.50 für H-5 und H-6 bzw. H-7 und H-8 auf. Das Signal bei δ=7.50 wurde durch das der *o*-Phenylenprotonen verdeckt. Aus diesen Befunden ergibt sich ΔG_c⁺=57 kJ mol⁻¹^[3]. Die gleichen Untersuchungen an **4** (in [D₆]Aceton) lieferten ΔG_c⁺=44 kJ mol⁻¹ und T_c=-41°C.

Die experimentellen Befunde legen nahe, daß ein direkter Zusammenhang zwischen freier Aktivierungsenergie (ΔG_c) für den Durchschwingprozeß (ΔG_c⁺) und Koaleszenztemperatur (T_c) einerseits sowie CC-Abstand in der Brücke der [2.2]Metaparacyclophane andererseits besteht. Offensichtlich werden ΔG_c⁺ und T_c mit zunehmendem CC-Abstand größer. Boekelheide et al.^[5] und Mitchell^[6] haben dies der Tatsache zugeschrieben, daß die Aufweitung des Brückenwinkels von 109.5 (sp³) in **1** auf 120 (sp²) in **2** die Verkürzung der CC-Bindung beim Übergang von **1** nach **2** überkompenziert, so daß der Austauschprozeß erleichtert wird. Da die Länge der CC-Bindungen von Benzol zwischen der einer Einfach- und einer Doppelbindung liegt, ist es verständlich, daß ΔG_c⁺ und T_c beim benzo-anellierten **5** Werte zwischen denen von **3** und **4** einnehmen: ΔG_c⁺ beträgt 75 (**3**), 57 (**5**) und 44 kJ mol⁻¹ (**4**); T_c beträgt 116 (**3**), 24 (**5**) und -41°C (**4**). Die Werte von **5** liegen auch zwischen denen von **1** und **2**.

Eingegangen am 7. Dezember 1987,
veränderte Fassung am 25. Januar 1988 [Z 2528]

[1] Auch unter dem Namen *Nai Zheng Huang* bekannt.

[2] D. J. Cram, R. C. Helgeson, D. Lock, L. A. Singer, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1324.

[3] D. T. Hefelfinger, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4754.

[4] D. T. Hefelfinger, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1073; 93 (1971) 4767.

[5] T. A. Hylton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6887; V. Boekelheide, P. H. Anderson, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1207; V. Boekelheide, P. H. Anderson, T. A. Hylton, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1558.

[6] R. H. Mitchell in P. M. Keeler, S. M. Rosenfeld (Hrsg.): *Cyclophanes*, Vol. 1. Academic Press, New York 1983, S. 239-310.

[7] M. Wittek, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1363.

[8] S. S. Cheung, *M. Phil. Thesis*, The Chinese University of Hong Kong 1986.

[9] ¹H-NMR-Daten: **4** (CDCl₃): δ=4.79 (s, H-14), 6.72-6.77 (d, J=10 Hz, H-9), 6.88 6.89 (d, J_{ortho}=7.5 Hz, H-11), 6.93 (s, H-5, 6, 7, 8), 7.03-7.07 (d, J_{ortho}=7.5 Hz, H-13), 7.07 7.17 (t, J_{meta}=7.5 Hz, 7.5 Hz, H-12), 7.23-7.27 (d, J=10 Hz, H-10), 7.35-7.50 (m, J_{ortho}=7.4 Hz, J_{meta}=1.7 Hz, H-2, 3), 7.50-7.77 (m, J_{ortho}=7.4 Hz, J_{meta}=1.7 Hz, H-1, 4). **5** (*[D*₆]Aceton, 24°C): δ=5.13 (t, J_{meta}=1.8 Hz, H-16), 6.95 (br, H-5, 6, 7, 8), 7.08-7.12 (dd, J_{ortho}=8.0 Hz, J_{meta}=1.8 Hz, H-13, 15), 7.25-7.32 (t, J_{ortho}=8.0 Hz, 8.0 Hz, H-14), 7.40 7.55 (m, J_{ortho}=7.5 Hz, J_{meta}=1.7 Hz, H-2, 3, 10, 11), 7.57 7.78 (m, J_{ortho}=7.5 Hz, J_{meta}=1.7 Hz, H-1, 4, 9, 12).

[10] C. W. Chan, H. N. C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4790.

[11] H. Psiorz, H. Hopf, *Angew. Chem.* 94 (1982) 639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 623.

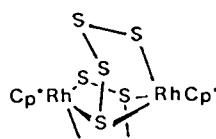
[12] Y. D. Xing, N. Z. Huang, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 140.

[13] J. Sandström: *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York 1982, S. 93-123.

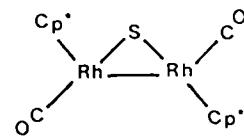
Synthese und Struktur von [(C₅Me₅)₂Rh₂S₈], einem Dirhodiumkomplex mit ungewöhnlicher Polysulfidbrücke

Von *Henri Brunner, Norbert Janietz, Walter Meier, Bernd Nuber, Joachim Wachter** und *Manfred L. Ziegler*

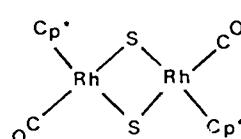
Das aktuelle Interesse an chalcogenreichen Übergangsmetallkomplexen des Typs [L₂M₂X_n] (L=beliebig substituierter Cyclopentadienylligand; X=S, Se; n≥4) beruht auf ihrer strukturellen Vielfalt und ihrer umfangreichen Chemie, die beide stark von der Natur des Metalls beeinflußt werden^[1,2]. Als allgemeiner Syntheseweg für solche Verbindungen hat sich die Reaktion von Chalcogenen mit dimeren Cyclopentadienylmetall-Komplexen bewährt, die Metall-Metall-Mehrachbindungen enthalten. Dabei werden die Chalcogenketten und -ringe zu mono- oder diatomaren Einheiten abgebaut. Komplexe mit Polysulfidliganden werden zwar als Zwischenstufen postuliert^[3], können aber nur selten nachgewiesen werden^[4]. Wir berichten nun über Synthese und Struktur des Rhodium-Zweikernkomplexes [Cp*²Rh₂S₈] **1** (Cp*= η^5 -C₅Me₅), der zwei ungewöhnlich koordinierte S₄-Brücken enthält.



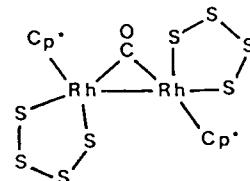
1



2



3



4

Der diamagnetische, rotbraune Komplex **1** ist in ca. 62% Ausbeute aus [Cp*²Rh₂(CO)₂] und Schwefel (Rh:S 1:4, Tetrahydrofuran, Raumtemperatur) erhältlich. Seine Zusammensetzung ist elementaranalytisch bestätigt, das Field-desorptionsmassenspektrum enthält jedoch lediglich das um ein Schwefelatom ärmeres Molekülion. Das ¹H-NMR-Spektrum^[5] deutet entgegen der Erwartung auf einen nichtsymmetrischen Aufbau der Verbindung. Eine Röntgenstrukturanalyse^[6] an einem Einkristall von **1** (aus Toluol oder CH₂Cl₂) bestätigt die Nichtäquivalenz der Cp*-Ringe (Abb. 1). Die Struktur ist durch zwei RhS₄-Chelatringe charakterisiert, die so miteinander verknüpft sind, daß sie den gewellten Rh₂S₃-Kern (Briefumschlag-Konformation) des Moleküls ergeben. Dabei wirkt jeder S₄-Ligand als 4e-Donor. Als Folge dieses Verhaltens variiert die Länge der S-S-Bindungen von 2.032(3) bis 2.106(3) Å. Drei Bereiche werden für die Bindungswinkel gefunden: Die S-Rh-S-Winkel liegen zwischen 78.2(1) und 94.0(1)°,

[*] Dr. J. Wachter, Prof. Dr. H. Brunner, N. Janietz, W. Meier
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg
Dr. B. Nuber, Prof. Dr. M. L. Ziegler
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

während die anderen Winkel im Chelatring mit Ausnahme von Rh1-S1-Rh2 ($114.5(1)^\circ$) von $100.1(1)$ bis $109.2(1)^\circ$ reichen. Die „echten“ Chelatwinkel S1-Rh1-S6 und S3-Rh2-S7 betragen beide $94.0(1)^\circ$. Beide RhS₄-Ringe liegen in leicht gestörter Briefumschlag-Konformation vor. Ihre Spitzen S3 und S4 sind 3.539 \AA voneinander entfernt, was sie eventuell zur zweizähnigen Koordination ungesättigter Komplexfragmente befähigen könnte. Brückenbildende S₄-Liganden gibt es unseres Wissens außerdem nur noch in Kupfer(I)-polysulfid-Clustern, in denen jeweils zwei Cu-Zentren von je einem Endglied der S₄-Kette überbrückt werden^[3].

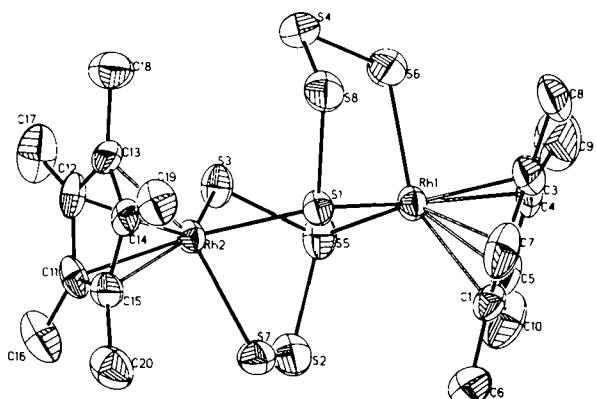


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Rh1-S1 2.384(2), Rh1-S5 2.327(2), Rh1-S6 2.384(2), Rh1-C(Cp*1)_{Mittel} 2.197(9), Rh2-S1 2.373(2), Rh2-S3 2.324(2), Rh2-S7 2.407(2), Rh2-C(Cp*2)_{Mittel} 2.196(9), S1-S8 2.103(3), S2-S5 2.106(3), S2-S7 2.043(3), S3-S5 2.032(3), S4-S6 2.057(3), S4-S8 2.040(3), Rh1...Rh2 3.999, S1...S5 3.372, S3...S4 3.539; S1-Rh1-S5 91.4(1), S1-Rh1-S6 94.0(1), S5-Rh1-S6 88.3(1), S1-Rh2-S3 91.3(1), S1-Rh2-S7 78.2(1), S3-Rh2-S7 94.0(1), Rh1-S1-Rh2 114.5(1), Rh1-S1-S8 100.1(1), S5-S2-S7 101.5(1), S6-S4-S8 101.7(1), Rh1-S5-S2 108.8(1), Rh1-S5-S3 109.2(1), S2-S5-S3 100.2(1), Rh1-S6-S4 107.4(1), S1-S8-S4 100.7(1).

Die Bildung des Komplexes 1 verläuft über mehrere Zwischenstufen. Wird die dunkelblaue Lösung des Edukts $[\text{Cp}^*\text{Rh}_2(\text{CO})_2]$ in THF bei Raumtemperatur mit 1/8 S₈ umgesetzt, so wechselt die Farbe innerhalb 15 min nach braun, und rotviolette 2 kann durch Säulenchromatographie (Al₂O₃, Toluol) in 46% Ausbeute isoliert werden^[5]. Der Rh₂S-Dreiring in 2 kann durch Addition eines S-Atoms zum Vierring erweitert werden. Für den resultierenden Komplex 3 gibt es jedoch nur den IR-spektroskopischen Beweis einer ν_{CO} -Frequenz bei 2015 cm^{-1} . Der zu 3 analoge Se-Komplex läßt sich dagegen isolieren^[7].

Wird $[\text{Cp}^*\text{Rh}_2(\text{CO})_2]$ nicht bei Raumtemperatur, sondern bei -25°C mit Schwefel umgesetzt, können ungefähr gleiche Anteile an 1 und 4 isoliert werden. Die symmetrische^[5] Verbindung 4 dürfte zwei durch eine Rh–Rh-Bindung verknüpfte RhS₄-Chelatringe und eine μ -CO-Gruppe enthalten^[8]. 4 wandelt sich in Lösung langsam in 1 um. Die strukturellen Veränderungen auf dem Weg von 3 nach 4 werden durch schwache, vorübergehend auftretende ν_{CO} -Frequenzen bei 1785 und 1980 cm^{-1} angedeutet, die zwischen -80 und -60°C beobachtet wurden. Leider verschwinden diese Absorptionen bei höheren Temperaturen zugunsten derjenigen von 1 und 4, so daß sie nicht spezifischen Strukturen zugeordnet werden können. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß die Monosulfidbrücken in 2 und 3 substitutionslabil gegenüber größeren Schwefeleinheiten, z.B. S₄²⁻, sind. Ein Hinweis in diese Richtung ist, daß sich die Se-Analoga von 2 und 3 mit S₈ in 1 umwandeln lassen^[7].

Obwohl Rhodiumsulfide als Hydrodesulfurierungskatalysatoren interessant sind^[9], ist 1 nach $[\text{Cp}^*\text{Rh}_2\text{Se}_5]^{[10]}$ und $[\text{Rh}(\text{S}_5)_3]^{[3][11]}$ erst der dritte strukturell gesicherte Rhodium-polychalkogenid-Komplex. Die relativ hohe Zahl an S–S-Bindungen läßt für 1 ein beträchtliches Reaktionspotential erwarten. In Einklang damit wurden bei einem cyclovoltammetrischen Experiment drei irreversible Oxationswellen bei $E_{1/2} = +0.53$, $+1.38$ und 1.60 V gefunden (CH₂Cl₂, Standard-Kalomel-Elektrode).

Eingegangen am 10. Dezember 1987,
ergänzte Fassung am 8. Februar 1988 [Z 2534]

- [1] Eine Übersicht über diese Verbindungsklasse findet sich bei J. Wachter, *J. Coord. Chem.* 15 (1987) 219.
- [2] L. Y. Goh, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1474.
- [3] Übergangsmetallpolysulfide werden zusammenfassend behandelt in M. Dragajac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* 97 (1985) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 742; A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem.* 31 (1987) 89.
- [4] M. A. El-Hinnawi, A. A. Aruffo, B. D. Santarsiero, D. R. McAlister, V. Schomaker, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1585.
- [5] $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.68, 1.85$ (1), 1.93 (2), 1.86 (4). IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1955$ (2), 1811 (4) [8] cm^{-1} . Sämtliche Verbindungen ergeben korrekte Elementaranalysen (C, H, S) und wurden durch Feldspektroskopie charakterisiert.
- [6] 1: Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 14.195(7)$, $b = 12.833(8)$, $c = 17.202(6)\text{ \AA}$, $\beta = 103.30(4)^\circ$, $V = 3049.54\text{ \AA}^3$, $Z = 4$. AED-II-Diffraktometer (Mo $\text{K}\alpha$), $3 < 2\theta < 65^\circ$, 4220 gemessene Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$, Patterson- und Fourier-Methoden, anisotrope Verfeinerung bis $R_{\text{w}} = 0.042$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturer untersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52930, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, J. Wachter, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* im Druck.
- [8] W. A. Herrmann, C. Bauer, J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) C21.
- [9] R. R. Chianelli, T. A. Pecoraro, *J. Catal.* 67 (1981) 430.
- [10] H. Brunner, W. Meier, B. Nuber, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 98 (1986) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 907.
- [11] P. Cartwright, R. D. Gillard, R. Sillanpaa, J. Valkonen, *Polyhedron* 6 (1987) 1775.

Baseninduzierte intramolekulare Bildung einer Mo-Mo-Bindung in $[\text{L}_2\text{Mo}_2^{III}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2]^{3+}$ ($\text{L} = N,N',N''\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanonan}$)**

Von Ademir Neves, Ursula Bossek, Karl Wieghardt*, Bernd Nuber und Johannes Weiss

Der Mechanismus der Bildung von Komplexen mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen aus monomeren Komplexen in Lösung ist wenig erforscht^[11]. So ist zum Beispiel das monomere, paramagnetische $[\text{Mo}^{III}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ gut^[12], sein zweikerniges, diamagnetisches Analogon mit Mo-Mo-Bindung, $[\text{Mo}_2^{III}(\mu\text{-OH})_2(\text{OH}_2)_8]^{4+}$, dagegen weniger gut untersucht^[13]. Es überrascht, daß das monomere Aqua-Ion in wäßriger Lösung nicht dimerisiert und daß umgekehrt die Bildung des Monomers aus dem Dimer nicht beschrieben worden ist.

Wir haben nun gefunden, daß die Hydrolyse von gelbem $[\text{LMo}^{III}\text{Br}_3]^{4-}$ ($\text{L} = N,N',N''\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclono}$

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dr. A. Neves, U. Bossek
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum
Dr. B. Nuber, Prof. Dr. J. Weiss
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.
A. N. (Universität Florianopolis, Brasilien) dankt für ein Stipendium vom C.N.Pq. Frau Dr. G. Backes-Dahmann (Oregon Research Center, USA) sei herzlich für präparative Vorarbeiten gedankt.