

- stoffatome anisotrop. Cp*-Ringe fehlgeordnet (als zwei Fünfringe mit halber Besetzung verfeinert), alle H-Atome des Cycloheptatriens in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und isotrop verfeinert, $R = 0.036$; $R_w = 0.034$, $w = 1/\sigma^2$ (*F*) (SHELX-76 [G. M. Sheldrick, University of Cambridge 1976]). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54480, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] Erklärbar durch die stark bindende Wechselwirkung des LUMOs des Brückenliganden (π -antibindend bezüglich C1-C1') mit den halbbesetzten e_1 -Orbitale der Cp^*Co -Fragmente.
- [13] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3219.
- [14] F. A. Cotton, W. T. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5412.
- [15] J. H. Bieri, T. Egolf, W. von Philipsborn, U. Piantini, R. Prewo, U. Ruppli, A. Salzer, *Organometallics* 5 (1986) 2413.
- [16] J. Edwin, W. E. Geiger, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3052.
- [17] C. Böhle, W. Siebert (Universität Heidelberg), persönliche Mitteilung 1980; Röntgenstrukturanalyse: C. Krüger, Mülheim a. d. Ruhr.
- [18] a) H. Breil, G. Wilke, *Angew. Chem.* 78 (1966) 942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 898; b) H. Dietrich, H. Dierks, *ibid.* 78 (1966) 943 bzw. 5 (1966) 899; *Acta Crystallogr. B24* (1968) 58.
- [19] S. P. Kolesnikov, J. E. Dobson, P. S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 999.
- [20] E. Keller: *SCHAKAL 88, A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Freiburg 1988.

Synthese, Struktur und Gasphasenthermolyse von $[\text{Cd}(\text{EC}_6\text{H}_2\text{iBu}_3)_2]_2$ (E=S, Se); erste Beispiele für niedrigkoordinierte, flüchtige Chalcogenolatocadmiumkomplexe **

Von Manfred Bochmann*, Kevin Webb, Mary Harman und Michael B. Hursthouse

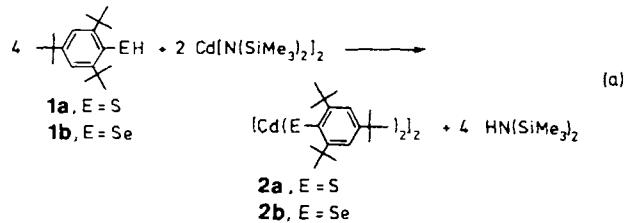
Bekanntlich sind die meisten Thiolato- und Selenolato-komplexe von Zink, Cadmium und Quecksilber nur in koordinierenden polaren Medien löslich und müssen als Koordinationspolymere mit einer unendlichen Gitterstruktur und verbrückenden Liganden beschrieben werden^[1]. Als typisches Beispiel für Cadmium sei $[\text{Cd}(\text{SPh})_2]_n$ mit einer polydiamantanartigen Struktur genannt^[2]. Es wurde zwar versucht, nichtflüchtige Thiolatokomplexe wie $[\text{M}(\text{SMe})_2]_n$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}$) als Quelle für Metallsulfidmaterialien zu verwenden^[3], doch sind solche polymeren Verbindungen zur Abscheidung von Metalchalcogeniden unter den üblichen MOCVD-Bedingungen^[4] wenig brauchbar. Mit sterisch anspruchsvollen Liganden lässt sich jedoch der Assoziationsgrad der Komplexe reduzieren und so deren Flüchtigkeit erhöhen. Nachdem wir die Gültigkeit dieses Prinzips kürzlich durch die Abscheidung von TiS-Filmen aus der Gasphase demonstriert haben^[5], berichten wir hier über die Synthese, Struktur und Gasphasenthermolyse von flüchtigen Thiolato- und Selenolatocadmiumkomplexen.

[*] Dr. M. Bochmann, K. Webb
School of Chemical Sciences
University of East Anglia
GB-Norwich NR4 7TJ (Großbritannien)
Dr. M. Harman [*], Prof. M. B. Hursthouse
Department of Chemistry
Queen Mary and Westfield College
Mile End Road, GB-London E1 4NS (Großbritannien)

[†] Röntgenstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council und dem Royal Signals and Radar Establishment gefördert. Wir danken Dr. J. E. Hails für anregende Diskussionen.

Die Umsetzung des sterisch anspruchsvollen Thiols **1a** mit $\text{Cd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in Hexan bei Raumtemperatur ergibt **2a** in Form farbloser Kristalle [Gl. (a)]. Analog erhält man mit dem Selenol **1b** den hellgelben Komplex **2b**. Beide Verbindungen sind in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln mäßig löslich und können aus Toluol umkristallisiert werden.



Wie die Röntgenstrukturanalyse^[6] zeigt, liegt **2a** im festen Zustand dimer vor, mit zwei verbrückenden und zwei endständigen Thiolatoliganden (Abb. 1). Jedes Metallzentrum ist trigonal-planar durch drei Schwefelatome koordiniert; enge Kontakte zwischen benachbarten Dimereinheiten sind

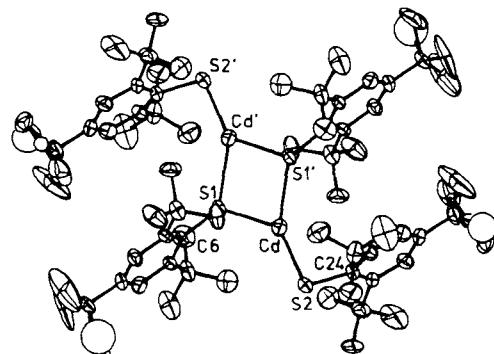
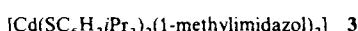


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Starke Fehlordnung einiger *tert*-Butylgruppen machte Modellrechnungen mit mehr als drei Kohlenstoffpositionen nötig. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Cd-S 2.499(6), Cd-S1' 2.583(7), Cd-S2 2.377(6), Cd-Cd' 3.798(6); S1-Cd-S1' 83.3(2), Cd-S1-Cd' 96.8(2), S1-Cd-S2 133.4(1), Cd-S1-C6 115.3(6), Cd-S2-C24 97.9(6).

im Kristall nicht zu finden. Unseres Wissens ist eine solche Koordinationsgeometrie bei einem Cadmiumchalcogenidkomplex bisher nicht beobachtet worden^[8]. Im allgemeinen bevorzugen Cadmiumchalcogenide die Tetraederkoordination selbst in Gegenwart sperriger Liganden, z. B. in **3**^[9].



Der Cd_2S_2 -Ring in **2a** ist ein Parallelogramm, in dem sich die beiden Cd-S-Abstände um fast 0.1 \AA unterscheiden [2.499(6) bzw. 2.583(7) \AA]; sie lassen sich in etwa mit den Cd-S-Abständen in $[\text{Cd}(\text{SPh})_2]_n$ vergleichen (2.543 und 2.530 \AA)^[2]. Dagegen ist der Cd-S2-Abstand in **2a** bemerkenswert kurz [2.377(4) \AA] – deutlich kürzer als die Cd-S-Abstände für ähnliche nicht-verbrückende Thiolatoliganden, z. B. in der monomeren tetraedrischen Verbindung **3** (im Mittel 2.46 \AA)^[9], – und deutet auf eine Verstärkung der Cd-S-Bindung durch Wechselwirkung zwischen dem koordinativ ungesättigten Cadmium und einem nichtbindenden Elektronenpaar des Schwefels hin. Wie vorläufige Röntgenstrukturdaten bestätigen, hat **2b** eine zu **2a** analoge dimere Struktur^[10].

Die ^1H -NMR-Spektren von **2a** und **2b** in schwach koordinierenden Lösungsmitteln (CD_2Cl_2 , CDCl_3 , [D_8]Toluol) sind überraschend einfach und zeigen nur jeweils ein Singulett für die *ortho*- und *para-tert*-Butylgruppen und die aromatischen *meta*-Protonen. Die Spektren sind im wesentlichen temperaturunabhängig. Bei Abkühlung auf -40°C verbreitern sich lediglich die Signale der *ortho-tert*-Butylgruppen als Folge einer Rotationshinderung. Bei weiterem Abkühlen fällt der Komplex aus der Lösung aus; Hinweise auf Ligandenaustauschprozesse oder getrennte Signalgruppen für endständige und verbrückende Liganden, wie man sie aufgrund der Kristallstruktur erwarten könnte, wurden nicht gefunden. Diese Befunde deuten darauf hin, daß die Komplexe **2a** und **2b** in Lösung zu Monomeren mit der Koordinationszahl zwei für das Metall dissoziieren^[11]. Die Cadmiumkomplexe ähneln in dieser Hinsicht Quecksilberverbindungen mit entsprechend sperrigen Liganden, z. B. $\text{Hg}(\text{EC}_6\text{H}_2\text{R}_3\text{-2,4,6})_2$ ($\text{E}=\text{S}$, $\text{R}=i\text{Pr}$, $t\text{Bu}$; $\text{E}=\text{Se}$, $\text{R}=t\text{Bu}$)^[12].

2a und **2b** sind thermisch sehr stabil und sublimieren bei 10^{-2} Torr oberhalb von 320 bzw. 240°C . Massenspektrometrisch lassen sich sowohl monomere als auch dimere Spezies in der Gasphase nachweisen [**2a**: $\text{Cd}(\text{SAr})_2^+$ m/z 668, 100%; $\text{Cd}_2(\text{SAr})_3^+$ m/z 1057, 22%]. **2a** zersetzt sich thermisch oberhalb von ca. 400°C , **2b** bei etwa 300°C . Aufgrund ihrer Flüchtigkeit lassen sich **2a** und **2b** zur Abscheidung von Metallchalcogeniden aus der Gasphase verwenden. In orientierenden Versuchen mit Glasträgern ergab **2a** bei $450^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr goldgelbe, einheitliche Filme von CdS . Als organisches Produkt wurde hauptsächlich $(\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_3)_2\text{S}$ gebildet. Unter ähnlichen Bedingungen liefert **2b** braune CdSe -Filme; wie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, sind diese Filme polykristallin. Die Zusammensetzung der Filme wurde durch Röntgenfluoreszenzspektroskopie bestätigt. Die Erzeugung von Filmen auf Einkristallträgern wie GaAs wird gegenwärtig untersucht.

Experimentelles

2a: Alle Versuche werden unter Inertgas ausgeführt. In eine Lösung von 1.0 g (3.6 mmol) des Thiols **1a** [13] in 20 mL Petrolether (K_p , 40 – 60°C) wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.77 g (1.8 mmol) $\text{Cd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ [14] in 5 mL Petrolether injiziert. Nach wenigen Sekunden bildet sich ein weißer Niederschlag. Die Mischung wird 1 h gerührt, der Niederschlag abfiltriert und mit $2 \times 20\text{ mL}$ Petrolether gewaschen. Das Produkt wird aus warmem Toluol umkristallisiert; man erhält farblose Nadeln von **2a** (0.67 g , 56%). Im festen Zustand ist die Verbindung an Luft stabil; in Lösung wird sie langsam hydrolysiert, wobei **1a** freigesetzt wird. ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 bis -40°C): $\delta = 1.25$ (s, 9 H , $p\text{-}i\text{Bu}$), 1.77 (s, 18 H , $o\text{-}i\text{Bu}$), 7.2 (s, 2 H).

1b: Diese Verbindung wurde bisher nur in einer Fußnote erwähnt [13]. Unter Stickstoff und Lichtausschluß wird eine Lösung von 0.685 g (1.06 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_3\text{Se})_2$ [15] in 40 mL THF bei Raumtemperatur mit 2.1 mmol LiBH_3 , (1 M Lösung in THF, 2.1 mL) versetzt. Die hellgelbe Lösung wird 30 min gerührt und auf -78°C gekühlt. 1.0 g (6 mmol) $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ werden in 5 min tropfenweise zugegeben, und die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 30 mL Petrolether aufgenommen und filtriert; **1b** fällt beim Abkühlen in Form farbloser Kristalle an (0.55 g , 1.69 mmol , 80%). $F_p = 172$ – 173°C (176.5 – 177.5°C [13]). Korrekte Elementaranalyse. ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.40$ (s, 9 H , $p\text{-}i\text{Bu}$), 1.66 (s, 18 H , $o\text{-}i\text{Bu}$), 1.92 (s, 1 H , Se-H), 7.35 (s, 2 H). ^{77}Se -NMR (17.08 MHz, CDCl_3 , bezogen auf Me_2Se): $\delta = 139.9$ (d, $^1\text{J}(\text{Se},\text{H})$ 51.9 Hz).

2b: Der Komplex wird auf ähnliche Weise wie **2a** hergestellt (aus 0.456 g (1.4 mmol) **1b** und 0.31 g (0.7 mmol) $\text{Cd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$); gelbe Kristalle (0.42 g , 0.55 mmol , 79%). Korrekte Elementaranalyse. ^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.28$ (s, 9 H), 1.56 (s, 18 H), 7.24 (s, 2 H).

Eingegangen am 6. Februar 1990 [Z 3783]

CAS-Registry-Nummern:

2a, 127086-57-1; **2b**, 127086-58-2; CdS , 1306-23-6; CdSe , 1306-24-7.

[1] I. G. Dance, *Polyhedron* 5 (1986) 1037.

[2] D. Craig, I. G. Dance, R. Garbutt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 165.

- [3] K. Osakada, T. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1117. Polymere Cadmiumthiolate mit S-N-Liganden, z. B. Cadmiumbis(pyridin-1-thiolat), depolymerisieren bei höherer Temperatur und ergeben CdS : P. O'Brien (Queen Mary & Westfield College, London), persönliche Mitteilung.
- [4] MOCVD = Metal-Organic Chemical Vapor Deposition.
- [5] M. Bochmann, I. Hawkins, L. M. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 344.
- [6] **2a:** Nadeln aus Toluol. Messungen an einem Nadelfragment mit den Dimensionen $0.15 \times 0.5 \times 0.3\text{ mm}^3$. Monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.068(2)$, $b = 19.991(2)$, $c = 17.874(2)\text{ \AA}$, $\beta = 91.76(1)^\circ$, $V = 3595.91\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{w}} = 1.23\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 7.364\text{ cm}^{-1}$ (MoK_{α}); $1.5 \leq \Theta \leq 22^\circ$, 4395 unabhängige Reflexe, davon 2677 mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$. Verfeinerung mit Full-Matrix-Least-Squares-Methode für 367 Parameter, $R = 0.060$ ($R_w = 0.079$, $w = [\sigma^2(F_0) + 0.00188 F_0]^{-1}$). Strukturlösung nach der Schweratom-Methode [7]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] R. A. Jones, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4128.
- [8] Ein weiteres Beispiel für trigonal-planare Koordination von Cadmium ist $[\text{MeCdPr}_2\text{Bu}_2]_3$: B. L. Benac, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. M. Nunn, T. C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4986. – Nach Einreichung dieser Zuschrift erschien ein Bericht über die Struktur von $[\text{Cd}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{iPr}-2,4,6)_3]^0$: E. S. Gruff, S. A. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1245.
- [9] D. T. Corwin, E. S. Gruff, S. A. Koch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 966.
- [10] M. B. Hursthouse, M. Mazid, unveröffentlicht.
- [11] Die Komplexe **2a** und **2b** waren für verlässliche Molekulargewichtsbestimmungen durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol nicht genügend löslich.
- [12] M. Bochmann, K. Webb, unveröffentlicht.
- [13] W. Rundel, *Chem. Ber.* 101 (1968) 2956.
- [14] H. Bürger, W. Sawadny, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* 3 (1965) 113.
- [15] H. Kessler, W. Rundel, *Chem. Ber.* 101 (1968) 3350; L. Lange, W.-W. du Mont, *J. Organomet. Chem.* 286 (1985) C 1.

Einige Valene von benzanellierten fünfgliedrigen Heteroarenen – Synthesen und NMR-Spektren **

Von Manfred Christl*, Stefan Krimm und Arno Kraft
Professor Rolf Huisgen zum 70. Geburtstag gewidmet

Die chemischen Verschiebungen der den beiden Dreiringen gemeinsamen C-Atome von *endo,endo'*-überbrückten Bicyclobutanen erstrecken sich über den ungewöhnlich großen Bereich von $\Delta\delta \approx 90$ ($\delta = -13.4$ bis 75.5)^[11]. In den von uns untersuchten Valenen von Naphthalin, 1,4-disubstituierten Phthalazinen^[1, a] und Chinoxalin-2,3-dicarbonitril^[2] liegen die betreffenden δ -Werte zwischen 42.4 und 48.6. Wir stellen jetzt die ersten Valene benzanellierte fünfgliedrige Heteroarene und ihre NMR-Spektren vor.

Von den konventionellen Synthesen für fünfgliedrige Heteroarene ist die Mehrzahl bei Benzvalen-anellierten Derivaten nicht anwendbar. So gelang es nicht, die Addukte von Benzonitriloxid und Diphenylnitrilimin an Benzvalen^[3, 4 a] zudehydrieren. Daher führten wir 1,3-dipolare Cycloadditionen^[5] mit Benzvalenylphenylsulfon^[6] **1** aus. Dieses reagiert sogar mit mehr 1,3-dipolaren Verbindungen als Benzvalen^[3, 4]. Weiterhin dient der mit **1** eingeführte Phenylsulfonyl-Rest als Abgangsgruppe bei der auf dem Weg zu den Zielmolekülen erforderlichen Eliminierung.

Zwei Nitriloxide, Diphenylnitrilimin, (4-Nitrophenyl)phenylnitril-Ylid, zwei Azide und zwei Diazoalkane lieferten die

[*] Prof. Dr. M. Christl, Dipl.-Chem. S. Krimm, Dr. A. Kraft
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.