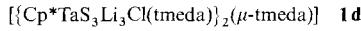
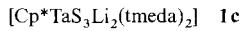
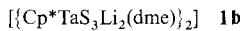
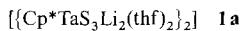


# [Cp<sup>\*</sup>TaS<sub>3</sub>{Rh(cod)}<sub>2</sub>] und [Cp<sup>\*</sup>TaS<sub>3</sub>{RuH(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] – eine neue Klasse von TaM<sub>2</sub>-Heterometallclustern

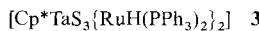
Von Kazuyuki Tatsumi\*, Hiroyuki Kawaguchi,  
Yoshihisa Inoue, Akira Nakamura, Roger E. Cramer\*  
und James A. Golen

Kürzlich berichteten wir über die Synthesen der Trisulfidotantalkomplexe **1**<sup>[1]</sup>. Ein wichtiges Merkmal dieser Komplexe sind die direkt an die Sulfidoliganden koordinierten



Cp<sup>\*</sup> = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>, dme = 1,2-Dimethoxyethan,  
tmeda = N,N,N',N'-Tetramethylthylethyleniamin

Lithium-Kationen. Thiometallate wie [MoS<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [WS<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [VS<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> und [ReS<sub>4</sub>]<sup>-</sup> reagieren mit Metallhalogeniden zu einer Vielzahl von Heterometallclustern, deren Metallatome oftmals linear angeordnet sind<sup>[2-6]</sup>. Wir hofften, daß mit den Komplexen **1** seltene Organotantalcluster synthetisiert werden könnten<sup>[6b]</sup>. Tatsächlich reagieren **1a-d** glatt mit [{RhCl(cod)}<sub>2</sub>] (cod = 1,5-Cyclooctadien) und [RuH(Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] zu den dreikernigen Clustern **2** bzw. **3**, über deren Synthesen und Strukturen wir hier berichten.



Die Umsetzung von **1a** mit zwei Äquivalenten [{RhCl(cod)}<sub>2</sub>] in THF ergibt bei 50 °C eine tiefbraune Lösung, aus der **2** in Form gelbbrauner Kristalle isoliert werden konnte. Ebenso führt die Reaktion von **1a** mit vier Äquivalenten [RuH(Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] in THF (2 h, 50 °C) zu rötlich braunen Kristallen des Clusters **3**. Werden die Komplexe **1b-d** anstelle von **1a** als Ausgangsverbindung eingesetzt, entstehen ebenfalls die Cluster **2** und **3**. Der TaRh<sub>2</sub>-Cluster **2** ist in unpolaren Lösungsmitteln leicht, Kristalle von **3** in Hexan und Benzol dagegen nur schlecht löslich. Beide Verbindungen sind etwas luft- und feuchtigkeitsempfindlich sowie diamagnetisch. Diese Cluster wurden durch NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie, Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert.

Die in Abbildung 1 gezeigte Molekülstruktur von **2**<sup>[7]</sup> besteht aus einer Cp<sup>\*</sup>TaS<sub>3</sub>-Halbsandwichseinheit und zwei Rh(cod)-Komplexfragmenten; sie ist – jedoch nicht kristallographisch bedingt – spiegelsymmetrisch. Die zentrale

Cp<sup>\*</sup>TaS<sub>3</sub>-Einheit ist leicht verzerrt C<sub>3</sub>-symmetrisch, wobei die S<sub>3</sub>-Ebene parallel (179.7°) zur Cp<sup>\*</sup>-Ringebene liegt. An jedes Rh-Atom sind zwei Sulfidoliganden gebunden; S1 verbrückt beide Rh-Atome. Sowohl Ta, S1, S2 und Rh1 (größte Abweichung 0.005 Å) als auch Ta, S1, S3 und Rh2 (größte Abweichung 0.087 Å) sind coplanar angeordnet. Die beiden Doppelbindungen in den cod-Liganden stehen senkrecht zur jeweiligen RhS<sub>2</sub>Ta-Ebene. Der mittlere Ta-Rh-Abstand von 2.968 Å deutet auf eine dative d<sup>8</sup>-Rh-d<sup>0</sup>-Ta-Bindung hin. Diese Annahme wird durch die Aufweitung der S-M-S-Winkel bei gleichzeitiger Verkleinerung der M-S-M-Winkel innerhalb der M<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Vierecke gestützt. Zwischen den Rh-Atomen (3.983(1) Å) besteht keine bindende Wechselwirkung. Der S2-Ta-S3-Winkel (106.4(1)°) ist etwas größer als die S1-Ta-S2- (102.1(1)°) und S1-Ta-S3-Winkel (102.6(1)°). Im Vergleich zu den anderen Ta-S-Bindungen ist die Ta-S1-Bindung infolge der Koordination an die zwei Rh-Zentren um 0.03 Å verlängert; gleiches gilt für die Rh-S1-Bindung (Verlängerung um 0.012 und 0.017 Å).

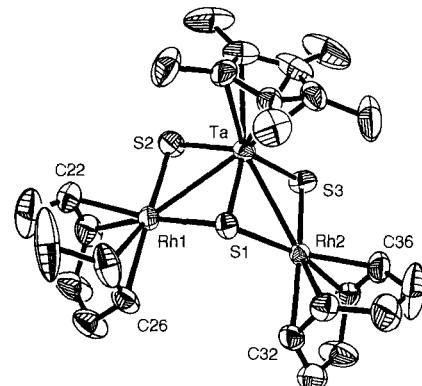


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: Ta-Rh1 2.982(1), Ta-Rh2 2.953(1), Ta-S1 2.307(1), Ta-S2 2.279(1), Ta-S3 2.274(1), Rh1-S1 2.364(1), Rh1-S2 2.347(2), Rh2-S1 2.366(1), Rh2-S3 2.354(1); Rh1-Ta-Rh2 84.4(1), S1-Rh1-S2 98.4(1), S1-Rh2-S3 98.5(1), Ta-S1-Rh1 79.3(1), Ta-S2-Rh1 80.3(1), Ta-S1-Rh2 78.4(1), Ta-S3-Rh2 79.3(1).

Die temperaturabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **2** in [D<sub>6</sub>]Toluol zeigen bei –90 °C drei Signale im Intensitätsverhältnis 1:2:1 bei δ = 5.63, 5.44 und 5.23 für die olefinischen Protonen der η<sup>4</sup>-cod-Liganden. Die Intensität des mittleren Signals wird auf das zufällige Überlappen zweier Resonanzsignale zurückgeführt (oder auf zwei Signale mit so ähnlichen chemischen Verschiebungen, daß sie selbst bei –90 °C nicht aufgelöst werden können). Wird die Temperatur erhöht, verbreitern sich die beiden äußeren Signale und verschmelzen bei der Koaleszenztemperatur von ungefähr –60 °C mit dem mittleren Signal. Dieses breite Signal wird bis 30 °C zunehmend schmäler (δ = 5.24)<sup>[8]</sup>. Wir denken, daß in Lösung die η<sup>4</sup>-cod-Liganden um die Ta-Rh-Bindungssachse rotieren. Im Festkörper-NMR-Spektrum sind alle vier olefinischen Protonen nicht äquivalent. Eine genauere Analyse der temperaturabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wird an anderer Stelle veröffentlicht<sup>[9]</sup>.

In der Molekülstruktur von **3**<sup>[10]</sup> (Abb. 2) sind die beiden Ru(H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Komplexfragmente unsymmetrisch an die Cp<sup>\*</sup>TaS<sub>3</sub>-Einheit koordiniert. Über drei Sulfidoliganden wird das Ru1- an das Ta-Atom gebunden, wohingegen Ru2 nur über zwei Sulfidoliganden an dieses gebunden ist. Demzufolge ist der Ta-Ru1-Abstand kurz (2.703(4) Å), der Ta-Ru2-Abstand dagegen sehr lang (3.119(5) Å), ganz im Gegensatz zu dem gleichschenkligen TaRh<sub>2</sub>-Dreieck in **2**. Die Ta-S-Bindungen der beiden μ<sub>3</sub>-Schwefelatome S2 und S3

[\*] Prof. Dr. K. Tatsumi, H. Kawaguchi

Department of Chemistry, Faculty of Engineering Science  
Osaka University  
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Telefax: Int. +6/857-3952

Prof. Dr. R. E. Cramer

Department of Chemistry, University of Hawaii at Manoa  
Honolulu, HI 96822 (USA)

Y. Inoue, Prof. Dr. A. Nakamura

Department of Macromolecular Science, Faculty of Science  
Osaka University  
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Prof. Dr. J. A. Golen

Department of Chemistry, University of Massachusetts, Dartmouth  
North Dartmouth, MA 02747 (USA)

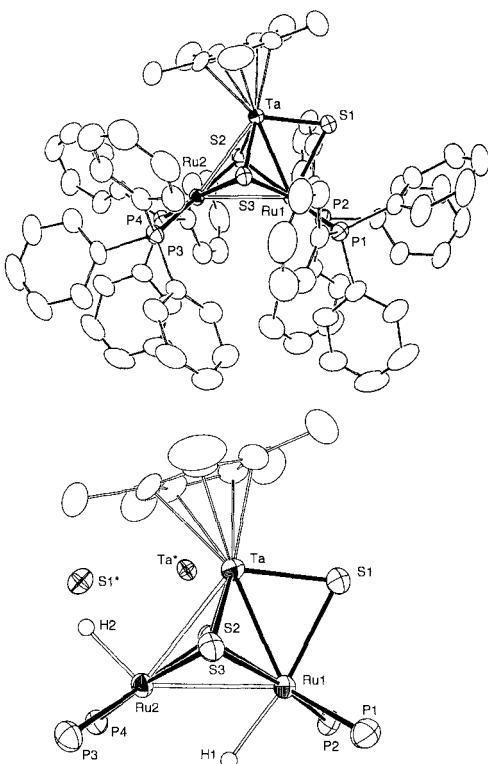


Abb. 2. Molekülstruktur von **3** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; das Gesamtmolekül (oben) und sein Hauptgerüst mit den Hydrid-Positionen (unten)); das Molekül ist fehlgeordnet mit Besetzungsgraden von 0.9 und 0.1. Ta\* und S1\* gehören zu der weniger häufigen Konfiguration. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ta-S1 2.258(4), Ta-S2 2.333(3), Ta-S3 2.301(2), Ru1-S1 2.521(4), Ru1-S2 2.498(4), Ru1-S3 2.455(3), Ru1-P1 2.343(4), Ru1-P2 2.349(3), Ru2-S2 2.403(3), Ru2-S3 2.385(3), Ru2-P3 2.301(2), Ru2-P4 2.299(3), Ru1-H1 1.93(3), Ru2-H2 1.70(3); S1-Ta-S2 96.5(1), S2-Ta-S3 92.4(1), S1-Ta-S3 99.1(1), Ta-S1-Ru1 68.7(1), Ta-S2-Ru1 68.0(1), Ta-S3-Ru1 69.2(1), Ta-S2-Ru2 82.4(1), Ta-S3-Ru2 83.5(1), S2-Ru1-S3 84.9(1), P1-Ru1-P2 98.8(1), S2-Ru2-S3 88.6(1), P3-Ru2-P4 97.5(1), Ru1-S2-Ru2 75.6(1), Ru1-S3-Ru2 76.7(1).

sind um 0.075 bzw. 0.043 Å länger als die Ta-S1-Bindung. Umgekehrt ist die Ru1-S1-Bindung etwas länger als die Ru1-S2- und Ru1-S3-Bindungen. Die beiden an die Ru-Atome gebundenen Phosphanliganden stehen *trans* zu den  $\mu_3$ -Sulfidoliganden. Obwohl die Bestimmung der Positionen von Wasserstoffatomen aus Röntgendiffraktionsdaten schwierig ist, beobachten wir jeweils einen deutlichen Peak in der Fourier-Karte in beiden Ru-Ligandensphären, der einem terminalen Hydridoliganden zugeschrieben werden könnte. Dies wird im unteren Teil der Abbildung 2 gezeigt, wobei die Ru2-H1-(2.40 Å) und Ta-H2-Abstände (3.33 Å) zu lang für bindende Wechselwirkungen sind. Mit diesen Hydridoliganden ist das Ru1-Atom verzerrt oktaedrisch umgeben, wohingegen das Koordinationspolyeder des Ru2-Atoms als quadratische Pyramide betrachtet werden kann. Der Unterschied in der Koordinationszahl führt zu längeren Ru1-S- (im Mittel 2.491 Å) und Ru1-P-Bindungen (im Mittel 2.346 Å) im Vergleich zu den entsprechenden Ru2-S- (im Mittel 2.394 Å) und Ru2-P-Bindungen (im Mittel 2.300 Å). Darüber hinaus ist der Ru1-Ru2- (3.004(5) Å) und der Ta-Ru2-Abstand groß. Des Weiteren sprechen die Aufweitung der S-M-S- und die Verkleinerung der M-S-M-Winkel innerhalb jedes  $M_2S_2$ -Vierecks für eine schwache Metall-Metall-Bindung. Interessant ist, daß das koordinativ ungesättigte Ru2-Zentrum weder mit dem Ta- noch mit dem Ru1-Atom eine starke Wechselwirkung zeigt.

Das  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **3** in  $[D_8]THF$  zeigt zwei Singulets bei  $\delta = 43.7$  und 49.8. Im Bereich der  $\delta$ -Werte für hydridische Wasserstoffatome werden zwei gleich intensive

Tripletts bei  $\delta = -15.0$  ( $J_{PH} = 13.0$  Hz) und  $-24.6$  ( $J_{PH} = 35.5$  Hz)<sup>[11]</sup> beobachtet. Diese Resonanzsignale weisen auf die *cis*- (oder faciale) Anordnung der Hydrido- und der beiden Phosphanliganden an jedem der chemisch unterschiedlichen Ru-Zentren hin, und bestätigen, daß keiner der Hydridoliganden die Ru-Atome verbrückt. Die NMR-Ergebnisse stehen in Einklang mit der in Abbildung 2 gezeigten Festkörperstruktur; diese Konfiguration scheint bis 60 °C starr zu sein.

Wie die Synthese dieser  $TaRh_2$ - und  $TaRu_2$ -Cluster zeigt, ist die  $Cp^*TaS_3Li_2$ -Einheit in den Komplexen **1** eine geeignete Vorstufe für Organoheterometallcluster. Zwei Aspekte sind bei diesem Clusteraufbau wichtig: 1) Die Reaktionen laufen unter milden Bedingungen glatt ab, so daß labile Liganden (cod und H) gebunden bleiben und in den Cluster miteingebracht werden. 2) Zwei Metallzentren, die jeweils einen solchen Liganden koordinieren, sind benachbart. Dies läßt erwarten, daß diese Cluster für Substrataktivierungen geeignet sind.

### Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden unter Argonatmosphäre und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

- Eine Lösung von  $\{RhCl(cod)\}_3$  (0.14 g, 0.28 mmol) in THF wird in eine Lösung von  $[Cp^*TaS_3Li_2(thf)_2]$  **1a** (0.21 g, 0.14 mmol) in THF gegeben. Die erhaltene rotbraune Lösung wird auf 50 °C erwärmt und für zwei Stunden gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 10 mL Benzol extrahiert, und nach dessen Verdampfen wird der dunkelbraune Feststoff **2** nahezu quantitativ erhalten. Nach Umkristallisation aus Hexan fallen röntgengenaue gelbbraune Kristalle an (45 % Ausbeute). Korrekte C, H, S-Analysen; Raman (Kristalle):  $\bar{\nu}$  [cm $^{-1}$ ] = 432 (m), 315 (m);  $^1H$ -NMR (100 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 2.01$  (s, br), 16H, cod(Methylen), 2.19 (s, 15H,  $Cp^*$ ), 5.39 (s, br), 8H, cod(Olefins)).
- Eine Lösung von **1a** (0.11 g, 0.096 mmol) in 10 mL THF wird in eine Aufschämmung von  $[RuH(Cl)(PPPh_3)_3]$  (0.36 g, 0.40 mmol) in THF gegeben. Unter Rühren wird die Lösung 2 h auf 50 °C erwärmt, woraufhin sie aufklart und sich rotbraun färbt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit 20 mL Benzol extrahiert und aus THF/Hexan rotbraune Kristalle von **3** in 44 % Ausbeute nach dem Umkristallisieren erhalten. Korrekte C, H-Analyse; Raman (Kristalle):  $\bar{\nu}$  [cm $^{-1}$ ] = 446 (w);  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $[D_8]THF$ ):  $\delta = 7.0-7.3$  (m, 60H,  $PPPh_3$ ), 2.01 (s, 15H,  $Cp^*$ ),  $-15.0$  (t,  $J_{PH} = 13.0$  Hz, 1H, Ru-H),  $-24.6$  (t,  $J_{PH} = 35.5$  Hz, 1H, Ru-H);  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (21.35 MHz,  $[D_8]THF$ , 95proz.  $H_3PO_4$  externer Standard):  $\delta = 49.8$  (s, 2P), 43.7 (s, 2P).

Eingegangen am 18. Januar 1993 [Z 5817]

- a) K. Tatsumi, Y. Inoue, A. Nakamura, R. E. Cramer, W. VanDoorn, J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 782; b) K. Tatsumi, Y. Inoue, H. Kawaguchi, M. Kohsaka, A. Nakamura, R. E. Cramer, W. VanDoorn, G. J. Taogoshi, P. N. Richmann, *Organometallics* **1993**, *12*, 352.
- a) E. Diemann, A. Müller, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 79; b) A. Müller, S. Sarkar, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 748; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 705; c) A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 91; d) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *554*, 61.
- a) J. C. Huffman, R. S. Roth, A. R. Siedle, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4340; b) J. K. Stalick, A. R. Siedle, A. D. Michell, C. R. Hubbard, *ibid.* **1979**, *101*, 2903; c) J.-M. Manoli, C. Potvin, F. Sécheresse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1159; d) C. Potvin, J.-M. Manoli, F. Sécheresse, S. Marzak, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4370; e) P. Klingelhöfer, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *556*, 70.
- a) D. Coucounasis, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 201, zit. Lit.; b) D. Coucounasis, E. D. Simhon, N. C. Baenzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6644; c) D. Coucounasis, N. C. Baenzinger, E. D. Simhon, P. Strempel, D. Swenson, A. Kostikas, A. Simopoulos, V. Petrouleas, V. Papaefthymiou, *ibid.* **1980**, *102*, 1732; d) J. W. McDonald, G. D. Friesen, W. E. Newton, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *46*, L79.
- a) K. E. Howard, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 297; b) K. E. Howard, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3561; c) K. E. Howard, J. R. Lockemeyer, M. A. Massa, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, X. Yang, *ibid.* **1990**, *29*, 4385.
- a) Y. Do, E. D. Simhon, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4635. b) Kürzlich wurden Tetraathiometallate  $[MS_4]^{3-}$  von Nb und Ta hergestellt, die zu  $[MFe_2S_4Cl_4]$ -Clustern reagieren. S. C. Lee, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9654.
- Kristallstrukturanalyse von **2** [10]: Einkristallgröße  $0.2 \times 0.4 \times 0.6$  mm $^3$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 33.29(1)$ ,  $b = 12.047(2)$ ,  $c = 13.711(3)$  Å,  $\beta = 90.50(2)^\circ$ ,  $V = 5498(2)$  Å $^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{ber.} = 2.016$  Mg m $^{-3}$ . Datensammlung mit einem Nicolet-R3m/V-Diffraktometer; Mo $K_\alpha$ -Strahlung,

- 20-Scans,  $2\theta = 4 - 60^\circ$ , 8842 gemessene Reflexe, 8055 unabhängig, 7469 beobachtet ( $F_0 > 1.0\sigma F_0$ ), empirische Absorptionskorrektur bezogen auf azimutale Scans. Lösung und Verfeinerung der Struktur mit dem Nicolet-SHELXTL-PLUS-Programmpaket (Direkte Methoden); alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop und die Wasserstoffatome auf berechneten Positionen bei festem isotopen U-Wert verfeinert, Voll-Matrix-Verfahren, verfeinerte Parameter 283,  $R = 0.0347$ ,  $R_w = 0.0474$ , GOF = 0.96, maximale Restelektronendichte 0.90 bzw.  $-0.75 \text{ e}\AA^{-3}$ .
- [8] Die Halbwertsbreite ( $\nu_{1/2}$ ) des Signals der olefinischen Protonen bei  $30^\circ\text{C}$  ist 8 Hz, und eine Kopplung mit den Rh-Kernen wird nicht beobachtet. Das entsprechende Signal für  $[\text{Rh}(\text{codCl})_2]$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  liegt bei  $\delta = 4.40$  mit  $\nu_{1/2} = 10$  Hz (100 MHz, Raumtemperatur).
- [9] K. Tatsumi, H. Kawaguchi, K. Tani, R. E. Cramer, J. W. Gilje, T. T. Bopp, unveröffentlicht.
- [10] Kristallstrukturanalyse von 3: Einkristallgröße  $0.2 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}^3$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{I}$ ,  $a = 12.84(1)$ ,  $b = 14.21(2)$ ,  $c = 21.620(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 81.5(1)$ ,  $\beta = 74.5(1)$ ,  $\gamma = 75.2(1)^\circ$ ,  $V = 3663(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.565 \text{ Mg m}^{-3}$ . Datensammlung mit einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\omega-2\theta$ -Scans,  $2\theta = 4 - 50.1^\circ$ , 13157 gemessene Reflexe, 13098 unabhängig, 9953 beobachtet ( $I > 3.0\sigma I$ ), empirische Absorptionskorrektur bezogen auf azimutale Scans, Lösung und Verfeinerung der Struktur mit dem TEXSAN-Programmpaket der Molekular Structure Corporation (Direkte Methoden); alle Nichtwasserstoffatome, außer denen der Lösungsmittelmoleküle THF, wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffe wurden auf berechnete Positionen gesetzt, Voll-Matrix-Verfahren, verfeinerte Parameter 1064,  $R = 0.0331$ ,  $R_w = 0.0424$ , GOF = 1.63, maximale Restelektronendichte 1.05 bzw.  $-0.82 \text{ e}\AA^{-3}$ . Das Molekül ist fehlgeordnet mit einem höheren und einem niedrigeren Besetzungsgrad von 0.9 bzw. 0.1. In der weniger häufigen Konfiguration (siehe Abb. 2 unten) werden  $\text{Ta}^*$  und  $\text{Ru}2$  anstelle von  $\text{Ta}$  und  $\text{Ru}1$  von  $\text{S}1^*$  verbrückt; der  $\text{Ta}^*$ - $\text{Ru}2$ -Abstand beträgt  $2.619(4) \text{ \AA}$ , während der  $\text{Ta}^*$ - $\text{Ru}1$ -Abstand mit  $3.206(5) \text{ \AA}$  länger ist. Wegen des geringen Besetzungsgrades konnten nur die beiden Atome  $\text{Ta}^*$  und  $\text{S}1^*$  der weniger häufigen Konfiguration bestimmt werden. Diese Struktur wurde zweimal mit unterschiedlichen Kristallen gelöst (in Osaka und in Honolulu). Die etwas besseren Ergebnisse aus Osaka werden hier angegeben. Die Fehlordnungen in den beiden vermessenen Kristallen sind ähnlich. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von 2 und 3 können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57031, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] Das Signal des Hydridoliganden in  $[\text{RuH}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3]$  erscheint bei  $\delta = -17.75$  mit  $J_{\text{PH}} = 26$  Hz in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . P. S. Allman, B. R. McGarvey, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3143.

## Untersuchungen zur Struktur und Kinetik von Zwischenstufen in Protonen-induzierten Kupplungen von Alkylidin- und Isocyanidliganden\*\*

Von Cecilia M. Bastos, Nancy Daubenspeck und Andreas Mayr\*

Professor Herbert D. Kaesz zum 60. Geburtstag gewidmet

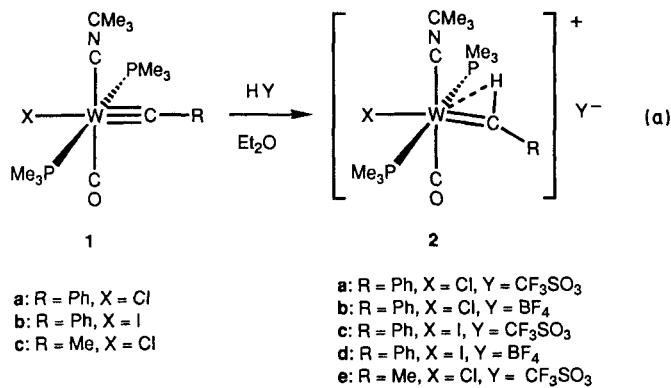
Protonen-induzierte Alkylidin-Isocyanid-Kupplungsreaktionen<sup>[1, 2]</sup> gehören zu einer Klasse von Kupplungsreaktionen, deren Grundzüge gut verstanden sind<sup>[3]</sup>. Die mechanistischen Details dieses Reaktionstyps sind hingegen wesentlich weniger genau bekannt. Einerseits werden N-protonierte Alkylidinisocyanid-Metallkomplexe als unmittelbare Vorstufen des Kupplungsschritts angenommen<sup>[1, 2]</sup>, andererseits konnte gezeigt werden, daß die Protonierung dieser Komplexe bevorzugt am Alkylidin-Kohlenstoffatom erfolgt<sup>[2]</sup>. Diese Mitteilung befaßt sich mit den strukturellen Auswirkungen

[\*] Prof. A. Mayr, Dr. C. M. Bastos, N. Daubenspeck  
Department of Chemistry  
State University of New York at Stony Brook  
Stony Brook, NY 11794-3400 (USA)  
Telefax: Int. + 516/632-7960

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE 8921564 und CHE 9000884) gefördert. Wir danken Raju Subramanian und Prof. Stephen A. Koch für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und Prof. Albert Haim für hilfreiche Diskussionen.

der Protonierung von Alkylidinisocyanid-Metallkomplexen und mit dem Mechanismus der Methanol-katalysierten Umwandlung von  $\text{C}_{(\text{Alkylidin})}$ -protonierten Alkylidinisocyanid-Metallkomplexen in Aminoacetylen-Metallkomplexe.

Protoniert man die Komplexe **1a–c**<sup>[4]</sup> in Ether mit Trifluormethansulfonsäure oder Tetrafluorborsäure, so entstehen die kationischen Alkylidinkomplexe **2** als unlösliche Feststoffe [Gl. (a)]. Die Molekülstrukturen der Komplexe **1a**



(Abb. 1) und **2b** (Abb. 2) wurden durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt<sup>[5]</sup>. Dabei entsprechen die Bindungsparameter von **1a** – wie erwartet – denen von Alkylidinkomplexen des Fischer-Typs<sup>[6]</sup>. Die durch die Protonierung verursachten

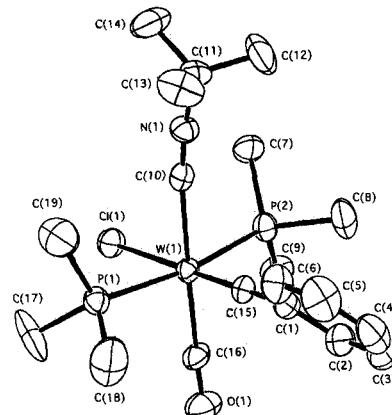


Abb. 1. Molekülstruktur von **1a**. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{W}(1)\text{-C}(15) 1.82(1)$ ,  $\text{W}(1)\text{-C}(10) 2.16(1)$ ,  $\text{W}(1)\text{-C}(16) 1.98(1)$ ,  $\text{W}(1)\text{-Cl}(1) 2.572(3)$ ,  $\text{W}(1)\text{-P}(1) 2.480(3)$ ,  $\text{W}(1)\text{-P}(2) 2.490(3)$ ,  $\text{C}(15)\text{-C}(1) 1.44(1)$ ,  $\text{W}(1)\text{-C}(15)\text{-C}(1) 179.3(8)$ ,  $\text{C}(10)\text{-W}(1)\text{-C}(15) 89.7(4)$ ,  $\text{C}(15)\text{-W}(1)\text{-C}(16) 89.2(4)$ ,  $\text{P}(1)\text{-W}(1)\text{-P}(2) 168.64(9)$ ,  $\text{Cl}(1)\text{-W}(1)\text{-C}(10) 90.4(3)$ ,  $\text{Cl}(1)\text{-W}(1)\text{-C}(15) 179.2(3)$ ,  $\text{Cl}(1)\text{-W}(1)\text{-C}(16) 90.7(3)$ .

Strukturveränderungen sind deutlich beim Überlagern der beiden Strukturen (Abb. 3) zu erkennen. Der protonierte Alkylidinligand in **2b** ist aus der Koordinationsstelle verschoben, die er in einem idealen oktaedrischen Koordinationspolyeder einnehmen würde, offensichtlich um die agostische Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und der gebildeten C-H-Bindung zu optimieren<sup>[7]</sup>. Die Ebene, in der der Alkylidienligand liegt, ist annähernd diagonal zu den Koordinationsachsen der benachbarten Liganden, wobei die C15-H30-Bindung in Richtung des Isocyanidliganden und die Phenylgruppe in Richtung des Carbynylliganden zeigen.

Die Komplexe **2** sind in wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  thermisch mäßig stabil. In Gegenwart kleiner Mengen Methanol isome-