

**3a**-PF<sub>6</sub> züchten konnten, haben wir statt dessen das Chlor-Analogon **3b**-PF<sub>6</sub> kristallographisch untersucht (Abb. 1)<sup>[10]</sup>.

[W<sub>2</sub>(μ-Cl)(μ-CO)(CO)<sub>2</sub>(μ-dppm)Cp<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) **3b**-PF<sub>6</sub>

Es bildet sich nahezu spontan durch Reaktion von **2** mit [AsPh<sub>4</sub>]Cl bei -30 °C in Dichlormethan. Die spektroskopischen Daten dieser Halogenokomplexe<sup>[6, 11]</sup> weisen darauf hin, daß sie isostrukturell sind, und stimmt mit der Geometrie von **3b**<sup>[10]</sup> überein. Für diese Komplexe ergibt die 18-Elektronen-Regel eine Metall-Metall-Einfachbindung, was mit dem Metall-Metall-Abstand in **3b** (3.040(3) Å) konsistent ist. Dieser liegt in einem Bereich, der für ähnliche Kationen mit Metall-Metall-Einfachbindung (z.B. 3.001(2) Å in [Mo<sub>2</sub>(μ-I)(μ-CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)(μ-PPh<sub>2</sub>)(CO)<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>]<sup>+</sup><sup>[12]</sup> oder 3.008(2) Å in [Mo<sub>2</sub>(μ-SiBu)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>Cp]<sup>2+</sup><sup>[13]</sup>) gefunden wurde.

Ein weiterer Beweis für die hohe Elektrophilie von **2** ist die ungewöhnliche Hydridabstraktion aus BH<sub>3</sub> · THF. Diese erfolgt bei -30 °C in Dichlormethan rasch und liefert unter spontaner Abspaltung von zwei CO-Liganden in sehr hoher Ausbeute den neuartigen ungesättigten Hydridokomplex **4** (Schema 1). Verbindung **4** zeigt ein (für verbrückende Hydri-

[W<sub>2</sub>(μ-H)(CO)<sub>2</sub>(μ-dppm)Cp<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (*W*≡*W*) **4**

doliganden) ungewöhnlich tieffeldverschobenes Signal bei δ = -2.6<sup>[14]</sup>, das bis -90 °C unverändert bleibt. Diese Abschirmung kann ein Effekt der Metall-Metall-Mehrfachbindung sein<sup>[15]</sup>. Wie erwartet, reagiert dieser ungesättigte Hydridokomplex leicht mit CO und liefert die gesättigte Verbindung **5**<sup>[16]</sup> (Gegenion PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, zwei Isomere), ähnlich

[W<sub>2</sub>(μ-H)(CO)<sub>4</sub>(μ-dppm)Cp<sub>2</sub>]<sup>+</sup> **5**

dem Dimolybdänkomplex, der kürzlich von uns dargestellt wurde und dessen Hydridoliganden NMR-Signale im üblichen Bereich (δ ca. -20) zeigen<sup>[17]</sup>.

Auch andere einfache Verbindungen reagieren mit **2** bei tiefen Temperaturen. Beispielsweise setzt sich **2** spontan mit MeOH bei -30 °C zum methoxyverbrückten Komplex **6**<sup>[18]</sup>

[W<sub>2</sub>(μ-OMe)(μ-CO)(CO)<sub>2</sub>(μ-dppm)Cp<sub>2</sub>]<sup>+</sup> **6**

um, der isostrukturell zu **3a, b** ist. Komplexere Reaktionen erfolgen mit Verbindungen, die P-H- oder C-H-Bindungen enthalten, wie PPh<sub>2</sub>H, MeC(O)H oder HC≡CPh.

Eingegangen am 2. Januar,  
veränderte Fassung am 25. März 1993 [Z 5791]

- [1] a) M. D. Curtis, *Polyhedron* **1987**, *6*, 759–782; b) M. J. Winter, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 101–162, zit. Lit.
- [2] a) N. G. Connelly, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 153–185, zit. Lit.; b) N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 87–130.
- [3] T. K. Hollis, N. P. Robinson, B. Bosnich, *Organometallics* **1992**, *11*, 2745–2748.
- [4] Komplex **1** wurde entsprechend seinem Molybdän-Analogon hergestellt: V. Riera, M. A. Ruiz, F. Villafañe, *Organometallics* **1992**, *11*, 2854–2863. IR (Toluol):  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>] = 1911 m, 1875 vs, 1837 m, 1815 m (νCO).
- [5] Das Festkörper-IR-Spektrum von **2** (Nujol) liefert keinen Hinweis auf eine Koordination von PF<sub>6</sub><sup>-</sup> mit dem Kation:  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>] = 2024 vs, 1980 w, 1864 s, 1814 vs (νCO).
- [6] Chemische Verschiebungen wurden auf die internen Standards TMS (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) und CFCl<sub>3</sub> (<sup>19</sup>F) oder auf den externen Standard 85 proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (<sup>31</sup>P) bezogen; Vorzeichen der *J*(P,W)-Kopplungen sind nur relativ. Aufnahme der Spektren bei Raumtemperatur. Ausgewählte spektroskopische Daten für **3a**: IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>] = 1969 vs, 1907 w, 1681 m (νCO). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.50 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton: δ = 55.1 (d, <sup>2</sup>*J*(P,F) = 29 Hz, <sup>1</sup>*J*(P,W) = 257 Hz, <sup>2</sup>*J*(P,W) = -59 Hz); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75.47 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 304.1 (br, μ-CO), 232.9 (s, 2 × W-CO); <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR (188.31 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton: δ = -523.8 (t, <sup>2</sup>*J*(F,P) = 29 Hz).
- [7] N. M. Doherty, N. W. Hoffman, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 553–573.

- [8] R. Mathieu, R. Poilblanc, P. Lemoine, M. Gross, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *165*, 243–252.
- [9] In [Mn<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-F)(μ<sub>3</sub>-OEt)<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>] verbrückt der Fluoroligand zwei Metallatome, die nur 2.829(7) Å voneinander entfernt sind: E. W. Abel, I. D. H. Towle, T. S. Cameron, R. E. Cordes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1943–1949. Ob eine Metall-Metall-Bindung in dieser 52-Valenzelektronen-Spezies mit drei Metallen vorliegt, ist jedoch zweifelhaft.
- [10] Kristalldaten für **3b** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: orthorhombisch, Raumgruppe *Pcab*; *a* = 18.001(5), *b* = 19.719(15), *c* = 24.178(9) Å, *V* = 8582(12) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8, *ρ*<sub>calc</sub> = 1.91 g cm<sup>-3</sup>. Kristallgröße 0.65 × 0.50 × 0.30 mm. Auf einem Philips-PW1100-Diffraktometer wurden 4534 Reflexe im Bereich 1° < 2θ < 25° (μ(MoKα) = 60.4 cm<sup>-1</sup>) bei 18 °C gesammelt, von denen 1721 mit *I*<sub>o</sub> ≥ 3σ(*I*) zur Verfeinerung der Struktur verwendet wurden. Strukturlösung durch Direkte Methoden, Fourier-Kasten, Absorptionskorrektur. Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in vier Cyclen (202 Parameter). Nur die W-, Cl- und P-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, Ph- und Cp-Liganden als starre Gruppen; Wasserstoffatome wurden nicht lokalisiert. *R* = 0.051 (*R*<sub>w</sub> = 0.057). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] Ausgewählte spektroskopische Daten für **3b**: IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>] = 1973 vs, 1911 w, 1678 m (νCO). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 31.1 (s, <sup>1</sup>*J*(P,W) = 214 Hz, <sup>2</sup>*J*(P,W) = -17 Hz); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75.47 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 294.5 (s, μ-CO), 229.0 (s, 2 × W-CO).
- [12] V. Riera, M. A. Ruiz, F. Villafañe, C. Bois, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, C23–C26.
- [13] J. Courtot-Coupez, M. Gueguen, J. E. Guerschais, J. Talarmin, F. Y. Pétillon, R. Mercier, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 81–95.
- [14] Ausgewählte spektroskopische Daten für **4**: IR [D<sub>6</sub>]Aceton:  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>] = 1917 m, 1801 vs (νCO). <sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -2.60 (t, <sup>2</sup>*J*(H,P) = 8 Hz, <sup>1</sup>*J*(H,W) = 102 Hz, 1H, μ-H).
- [15] Die große magnetische Anisotropie von M-M-Mehrfachbindungen und deren abschirmender Effekt auf längs der M-M-Achse liegende Wasserstoffkerne ist bekannt, siehe beispielsweise: F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York, **1982**, S. 221.
- [16] Ausgewählte spektroskopische Daten für **5**: IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>] = 1981 vs, 1958 s, 1896 sh, m, 1881 s (νCO). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -20.79 (td, <sup>2</sup>*J*(H,P) = 27 Hz, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 5 Hz, <sup>1</sup>*J*(H,W) = 102 Hz, 1H, μ-H, überwiegendes (*syn*-) Isomer [4]).
- [17] D. S. Moore, S. D. Robinson, *Chem. Soc. Rev.* **1983**, *12*, 415–452.
- [18] Ausgewählte spektroskopische Daten für **6**: IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>] = 1963 vs, 1896 w, 1674 m (νCO). <sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 4.00 (s, 3H, μ-OMe).

## Konkurrierende M=C<sub>Carbonyl</sub>- und M=C<sub>Carben</sub>-Bindungen: Cycloaddition an die Metall-C<sub>Carbonyl</sub>-Bindung in η<sup>2</sup>-Thiocarbenkomplexen\*\*

Von Fritz R. Kreißl\*, Wolfgang Schütt, Josef Ostermeier und Eberhardt Herdtweck

Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet

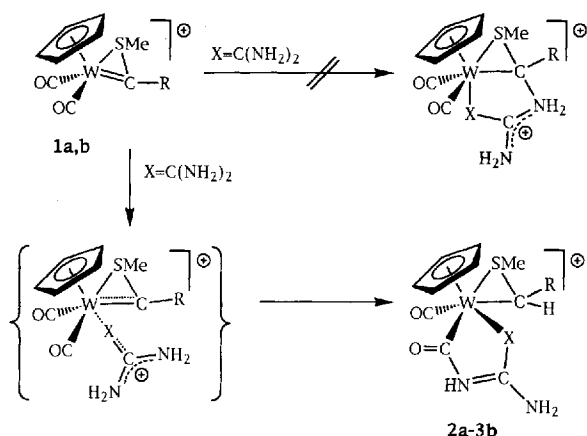
Cycloadditionen an Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen gewinnen zunehmend an Bedeutung bei der Metathese<sup>[1–5]</sup> sowie in der präparativen Organischen und Metallorganischen Chemie. In Komplexen, bei denen die Kohlenstoffatome der M=C-Einheiten ausschließlich zu Carbonyl<sup>[6–10]</sup> oder Isonitrilliganden<sup>[7, 11, 12]</sup> gehören, greifen 1,3-Dipole bevorzugt die M=C-Bindung an, wobei unter anderem fünfgliedrige Metallheterocyclen entstehen. Liegen hingegen noch zusätzlich Carben<sup>[15, 13, 14]</sup>, Vinyliden<sup>[15, 16]</sup> oder Carbinliganden<sup>[17, 18]</sup> vor, so erfolgt der Angriff des 1,3-Dipols an der M-C-Mehrfachbindung dieser Gruppen.

[\*] Prof. Dr. F. R. Kreißl, Dipl.-Chem. W. Schütt, Dipl.-Chem. J. Ostermeier, Dr. E. Herdtweck  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching  
Telefax: Int. + 89/3209-3473

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

Ausgehend von  $[\text{Cp}(\text{CO})\text{LM}\equiv\text{CR}]^{19, 20}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, p\text{-Tolyl}, \text{NET}_2$ ;  $\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3$ ) lassen sich so in einer  $[2+3]$ -Cycloaddition mit Azidestern  $3H\text{-}1,2,3,4\text{-Triazametallole}^{18, 21}$  darstellen. Bei vergleichbaren kationischen  $\eta^2$ -Thiocarbenkomplexen  $[\text{Cp}(\text{CO})\text{LM}=\text{C}(\text{R})\text{SMe}]^{+ 22, 23}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, p\text{-Tolyl}$ ;  $\text{L} = \text{CO}$ ), zu denen auch die hier eingesetzten Komplexe **1a** ( $\text{M} = \text{W}, \text{R} = \text{Ph}$ ) und **1b** ( $\text{M} = \text{W}, \text{R} = p\text{-Tolyl}$ ) gehören, erfolgt der Angriff des Dipols an der  $\text{M}=\text{C}_{\text{Carben}}$ - und nicht  $\text{M}=\text{C}_{\text{Carbonyl}}$ -Bindung, wobei Thiatriazametallacyclo[3.1.0]hexene<sup>24</sup> gebildet werden.

Der Versuch, die Metall-Carben-Bindung mit Thio- oder Selenoharnstoff, die wesentlich schwächere Dipolare sind, zu überbrücken, scheitert jedoch! Vielmehr erweist sich hierbei die in Konkurrenz zur  $\text{M}=\text{C}_{\text{Carben}}$ -stehende  $\text{M}=\text{C}_{\text{Carbonyl}}$ -Bindung unseres Wissens erstmals als reaktiver. In der rasch verlaufenden Umsetzung von **1** mit  $\text{X}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) (Schema 1) wird die  $\text{M}=\text{CO}$ -Bindung unter Ausbildung eines 1-Thia/selena-3-aza-5-wolframacyclopenten-4-ons überbrückt. Zusammen mit der Thia/wolframacyclopropan-Einheit ergeben sich die Spirocyclen **2** und **3**, welche in Form gelber bis roter Kristalle anfallen.



Schema 1. **1a-3a**:  $\text{R} = \text{Ph}$ ; **1b-3b**:  $\text{R} = p\text{-Tolyl}$ . **2**:  $\text{X} = \text{S}$ , **3**:  $\text{X} = \text{Se}$ .

$^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch kann die Cycloaddition von Thio- oder Selenoharnstoff am zusätzlichen Auftreten von zwei breiten Signalen für die  $\text{NH}$ -Protonen und einem scharfen Singulett für die neu gebildete  $\text{CH}$ -Gruppe erkannt werden. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum schlägt sich die Protonierung des Carbenkohlenstoffatoms in einer drastischen Hochfeldverschiebung ( $\Delta\delta \approx 180$ ) des entsprechenden Signals nieder. In den Positiv-Ionen-FAB-Massenspektren (FAB = Fast Atom Bombardment) können die Molekülpeaks der Spirocyclen **2a, b** und **3b** beobachtet werden.

**2a** kristallisiert aus Acetonitril/Diethylether in Form rhomboedrischer Kristalle. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>12,51</sup> von **2a** zeigt ein spirocyclisches System mit dem zentralen Wolframatom als Brückenkopf zwischen einem heteroatomsubstituierten Dreiring und einem nahezu planaren Metallaheterocyclen (Abb. 1). Die Metall-Schwefel-Bindungen beider Ringe sind zwischen 244 und 250 pm lang und im Vergleich zu denen in  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}(\text{Ph})\text{SMe}]^{+ 22}$  (242.9 pm) bzw.  $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{CF}_3\text{COO})\text{W}-\text{CH}(\text{Me})\text{SMe}]^{+ 26}$  (247.5 pm) als Einfachbindungen anzusehen. Im W-S-C-Dreiring führt die Protonierung des Carbenkohlenstoffatoms zu einer Verlängerung des W-C-Abstands; mit 224.9 pm entspricht dieser nun einer W-C-Einfachbindung

(vgl.  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}(\text{Ph})]^{27}$  ( $d(\text{W}-\text{C}_{\text{ipso}}) = 232 \text{ pm}$ ) und  $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{CF}_3\text{COO})\text{W}-\text{CH}(\text{Me})\text{SMe}]^{+ 26}$  ( $d(\text{W}-\text{C}) = 224.8 \text{ pm}$ ). Die Umwandlung der endständigen in eine verbrückende Carbonylfunktion zeigt sich in der deutlichen Verlängerung der  $\text{W}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Bindung, die jetzt zwischen einer Doppel- und einer Einfachbindung liegt.

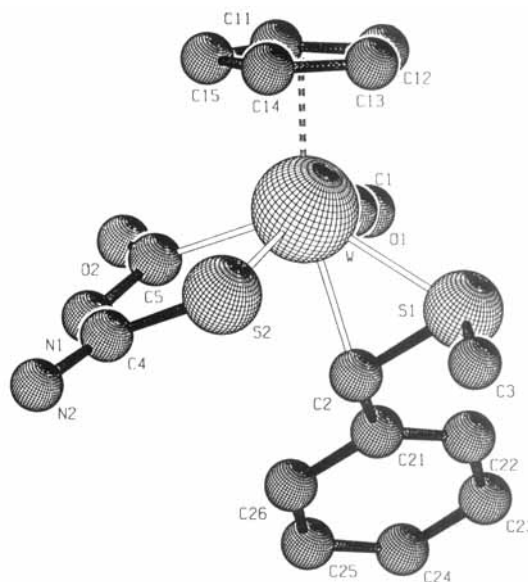


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $^\circ$ : W-S1 244.2(1), W-S2 250.2(1), W-C1 201.1(5), W-C2 224.9(4), W-C3 218.8(4), C2-S1 178.6(4), S2-C4 171.5(4), C4-N1 134.4(5), C4-N2 131.2(4), N1-C5 139.8(4), C5-O2 121.8(5), C1-O1 114.8(5); S1-W-C1 85.8(04), S1-W-C2 44.5(1), S2-W-C5 79.3(1), C1-W-C2 76.3(2), W-S1-C2 62.0(1), W-C2-S1 73.5(2), W-C5-N1 117.0(3), C5-N1-C4 124.3(3), N1-C4-S2 119.7(3), N1-C4-N2 120.1(3), N2-C4-S2 120.2(3), C4-S2-W 99.6(1).

Bei der Bildung von **2** und **3** ist als einleitender Schritt der nucleophile Angriff des Chalcogens ( $\text{S}, \text{Se}$ ) in  $\text{X}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$  am Wolframzentrum zu diskutieren. Die hiermit verbundene partielle Positivierung der  $\text{C}(\text{NH}_2)_2$ -Funktion sollte dementsprechend die Acidität der Aminprotonen soweit erhöhen, daß die Protonierung des nucleophilen Carbenkohlenstoffatoms<sup>13, 15</sup> in **1** möglich wird. Die abschließende Knüpfung der  $\text{C}_{\text{CO}}-\text{N}$ -Bindung zwischen dem Carbonylkohlenstoffatom und dem Iminstickstoffatom führt formal zum 1-Thia-3-aza-5-metallacyclopenten-4-on. Eine Protonierung des nucleophilen Carbenkohlenstoffatoms als Primärschritt wie bei der Umsetzung von  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}(\text{R})\text{SMe}][\text{BF}_4]$  mit  $\text{CF}_3\text{COOH}^{26}$  dürfte aufgrund der fehlenden Acidität des Harnstoffs auszuschließen sein; vielmehr verhält sich Harnstoff gegenüber dem vergleichbaren methylsubstituierten kationischen  $\eta^2$ -Thiocarbenkomplex  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{SMe}]^{+}$  als Stickstoffbase, die ebenso wie Triethylamin die C-Methylgruppe unter Bildung des Thiovinylkomplexes  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}-\text{C}(\text{CH}_2)\text{SMe}]^{28}$  deprotoniert.

### Experimentelles

**2a**: Bei Raumtemperatur werden 0.30 g (0.57 mmol) **1a** in 10 mL Acetonitril mit einer Lösung von 0.04 g (0.53 mmol) Thioharnstoff in 5 mL Acetonitril versetzt, wobei eine langsame Farbaufhellung der anfangs roten Lösung zu beobachten ist. Nach 4 h wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen, der orangefarbene Rückstand mehrmals mit wenig Dichlormethan gewaschen und anschließend bei  $-35^\circ\text{C}$  aus Acetonitril/Diethylether umkristallisiert. Rote Kristalle. Ausbeute: 70%; Zersetzungspunkt  $139.4^\circ\text{C}$ . IR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):

$\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2015$  vs. 1634 m; MS(FAB):  $m/z$ : 517  $[M]^+$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (270.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 9.71$  (br, NH), 7.60 (br,  $\text{NH}_2$ ), 7.24 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.74 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.87 (s, 1H, CH), 2.62 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 20°C):  $\delta = 209.3$  (CO), 209.4 (W-CO-N), 184.6 (N-C-S), 142.4, 129.7, 128.3, 127.4 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 92.9 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 74.6 (W-C), 21.6 ( $\text{SCH}_3$ ).

**2b**: Analog der Vorschrift für **2a** werden 0.27 g (0.50 mmol) **1b** mit 0.035 g (0.46 mmol) Thioharnstoff in 5 mL Acetonitril umgesetzt und aufgearbeitet. Hellgelbes Pulver. Ausbeute: 75%. IR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2015$  vs. 1635 m; MS(FAB):  $m/z$ : 531  $[M]^+$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (270.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 9.66$  (br, NH), 7.56 (br,  $\text{NH}_2$ ), 7.15 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 5.73 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.84 (s, 1H, CH), 2.61 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ), 2.38 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 20°C):  $\delta = 209.4$  (CO), 209.3 (W-CO-N), 184.7 (N-C-S), 139.4, 138.5, 130.2, 127.3 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 92.8 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 74.8 (W-C), 21.5 ( $\text{SCH}_3$ ), 20.9 ( $\text{CH}_3$ ).

**3a**: Bei  $-30^\circ\text{C}$  werden 0.37 g (0.70 mmol) **1a** in 10 mL Dichlormethan portionsweise mit 0.08 g (0.65 mmol) Selenoharnstoff in 10 mL Acetonitril versetzt. Nach 6 h wird wie im Falle von **2a** aufgearbeitet. Hellgelbes Pulver. Ausbeute: 60%. IR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2014$  vs. 1634 m; MS(FAB):  $m/z$ : 441  $[M]^+$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (270.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 9.36$  (br, NH), 8.57 (br,  $\text{NH}_2$ ), 7.24 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.85 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.75 (s, 1H, CH), 2.71 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ,  $-50^\circ\text{C}$ ,  $^1J(^{13}\text{C}_\text{W}, ^{13}\text{C})$  in Klammern):  $\delta = 209.3$  (CO, 140.5 Hz), 210.6 (W-CO-N, 125.1 Hz), 184.7 (N-C-Se, 106.0 Hz), 142.4, 129.7, 128.3, 127.3 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 92.9 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 74.6 (W-C), 21.5 ( $\text{SCH}_3$ ).

**3b**: Entsprechend der Vorschrift für **3a** werden 0.54 g (1.00 mmol) **1b** in 10 mL Dichlormethan bei  $-30^\circ\text{C}$  portionsweise mit 0.11 g (0.89 mmol) Selenoharnstoff in 10 mL Acetonitril versetzt. Analoge Aufarbeitung ergibt **3b** als hellgelbes Pulver. Ausbeute: 69%. IR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2013$  vs. 1634 m; MS(FAB):  $m/z$ : 578  $[M]^+$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (270.27 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 9.30$  (br, NH), 8.60 (br,  $\text{NH}_2$ ), 7.05 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 5.84 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 3.75 (s, 1H, CH), 2.69 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ), 2.33 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ,  $-50^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 209.4$  (CO), 210.3 (W-CO-N), 178.6 (N-C-Se), 139.3, 136.4, 129.3, 126.3 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 91.4 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 70.5 (W-C), 21.8 ( $\text{SCH}_3$ ), 20.6 ( $\text{CH}_3$ ).

Eingegangen am 5. April 1993 [Z 5980]

- [1] R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 300, 249–262.
- [2] R. Torecki, G. A. Vaughan, R. R. Schrock, W. M. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 127–137.
- [3] J.-L. Couturier, M. Leconte, J.-M. Basset in *Transition Metal Carbyne Complexes* (Hrsg.: F. R. Kreißl), Kluwer, Dordrecht, **1993**, S. 39–50.
- [4] C. B. Gorman, E. J. Ginsburg, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1397–1409.
- [5] K. Weiss, R. Goller, M. Denzner, K. Löbel, J. Ködel in *Transition Metal Carbyne Complexes* (Hrsg.: F. R. Kreißl), Kluwer, Dordrecht, **1993**, S. 55–66.
- [6] J. P. Collman, M. Kubota, F. D. Vastine, J. Y. Sun, J. W. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5430–5437.
- [7] W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 383, 143–160.
- [8] W. P. Fehlhammer, G. Christian, A. Mayr, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 199, 87–98.
- [9] H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 2848–2854.
- [10] W. A. Herrmann, A. Stüffl, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 1731–1742.
- [11] H. Werner, B. Heiser, H. Otto, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 3931–3938.
- [12] H. Werner, B. Strecker, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 413, 379–397.
- [13] K. H. Dötz in *Transition Metal Carbene Complexes* (Hrsg.: K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss), Verlag Chemie, Weinheim **1983**, S. 191–226.
- [14] J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 340, 161–178.
- [15] A. Höhn, H. Werner, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 881–886.
- [16] H. Werner, U. Brekau, M. Dziallas, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 406, 237–260.
- [17] K. Weiss in *Carbyne Complexes* (Hrsg.: H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1988**, S. 205–228.
- [18] C. M. Stegmair, W. Ullrich, W. Schütt, P. Kiprof, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1571–1573.
- [19] E. O. Fischer, T. L. Lindner, G. Huttner, P. Friedrich, F. R. Kreißl, J. O. Besenhard, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3397–3404.
- [20] H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1988**.
- [21] C. M. Stegmair, W. Schütt, W. Ullrich, P. Kiprof, J. Ostermeier, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 447, 251–259.
- [22] N. Ullrich, C. M. Stegmair, H. Keller, E. Herdtweck, F. R. Kreißl, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 921–925.
- [23] W. Schütt, N. Ullrich, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 408, C5–C8.
- [24] C. M. Stegmair, J. Ostermeier, W. Schütt, F. R. Kreißl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [25] Kristallstrukturdaten von Komplex **2a**:  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{W} \cdot 0.25 \text{Et}_2\text{O} \cdot 0.125 \text{CH}_3\text{CN}$ ,  $M_r = 604.1$  (ohne Lösungsmittel), rhomboedrisch,  $R_3$ ,

$a = 3052.2(2)$ ,  $b = 3052.2(2)$ ,  $c = 1402.1(1)$  pm,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 11\,312(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 18$ ,  $-80 \pm 3^\circ\text{C}$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.596$  (ohne Lösungsmittel)  $\text{g cm}^{-3}$ , 6308 gemessene Reflexe (ohne  $R$ -Zentrierung), von denen 3683 unabhängig und 3467 beobachtet mit  $I > 1.0\sigma(I)$  ( $\omega$ -Scan,  $1.0^\circ < \theta < 25.0^\circ$ ,  $(0.75 + 0.25 \cdot \tan \theta)^\circ \pm 25\%$ ,  $\pm h$ ,  $\pm k$ ,  $\pm l$ ,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 71.073$  pm, Enraf-Nonius-CAD4).  $R = 0.035$ ,  $R_w = 0.035$ , Goodness of fit = 3.237,  $\Delta\rho_{\text{fin.}}$  (max./min)  $+0.61/-0.59 \text{ e \AA}^{-3}$ . Um die Gitterpositionen (0, 0, 0), (1/3, 2/3, 2/3) und (2/3, 1/3, 1/3) sind große Freiräume mit jeweils ca.  $1000 \text{ \AA}^3$  vorhanden. In der Summe sind ca. 25% des Gitters leer! Selbst bei voller Belegung der Etherplätze verbleiben noch ca.  $260 \text{ \AA}^3$  unbesetzte Gitterplätze, knapp 10% des Zellvolumens. Die in den Hohlräumen eingelagerten geringen Lösungsmittelmengen sind röntgenographisch nicht zu finden. Die Kationen stehen mit den Anionen über schwache Wasserstoffbrücken in Wechselwirkung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-57414, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[26] F. R. Kreißl, F. X. Müller, D. L. Wilkinson, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 289–290.

[27] V. A. Semion, Y. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* **1968**, 9, 1046–1047.

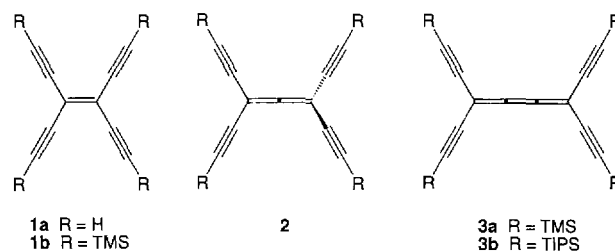
[28] F. R. Kreißl, N. Ullrich, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1487–1488.

## Tetrakis(trialkylsilyl)ethynyl)butatrien und 1,1,4,4-Tetrakis(trialkylsilyl)ethynyl)-1,3-butadien: neue kreuzkonjugierte Chromophore\*\*

Von Jan-Dirk van Loon, Paul Seiler und François Diederich\*

Professor Jack D. Dunitz zum 70. Geburtstag gewidmet

Im Anschluß an die Synthese des Tetraethynylethens **1a**<sup>[1]</sup> und einer Reihe unterschiedlich geschützter Derivate<sup>[2]</sup> wandten wir uns den Tetraethynylcumulenen zu, welche neue Chromophore von beträchtlichem theoretischem und praktischem Interesse sind<sup>[3]</sup>. Das Allen **2** ist ein möglicher Vor-



läufer für ein dreidimensionales, ausschließlich aus Kohlenstoffatomen aufgebautes Netzwerk<sup>[4]</sup>, und das Butatrien **3** sollte sich durch Addition von Carbenen oder Carbenoiden<sup>[5]</sup> in das [3]Radialen **4** oder, durch photochemische, thermische<sup>[6]</sup> oder metallkatalysierte<sup>[7]</sup> Dimerisierung, in das [4]Radialen **5** umwandeln lassen, zwei mögliche Vorstufen für andere, zweidimensionale Kohlenstoff-Netzwerke (Schema 1)<sup>[4,5]</sup>.

Wird das TMS-geschützte Dibromolefin **6a** mit einem Äquivalent  $n\text{BuLi}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $T < -100^\circ\text{C}$  und anschließend mit einem Äquivalent  $\text{CuI} \cdot \text{PBu}_3$  bei  $T < -85^\circ\text{C}$  umgesetzt<sup>[8]</sup>, so bildet sich das Tetraethynylbutatrien **3a** in 55% Ausbeute als brauner, metallisch schillernder Festkörper<sup>[9]</sup>.

[\*] Prof. Dr. F. Diederich, Dr. J.-D. van Loon, P. Seiler  
Laboratorium für Organische Chemie  
ETH-Zentrum  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. +1/261-3524

[\*\*] J.-D. v. L. dankt der Dutch National Science Foundation (NWO) für ein Postdoktorandenstipendium.