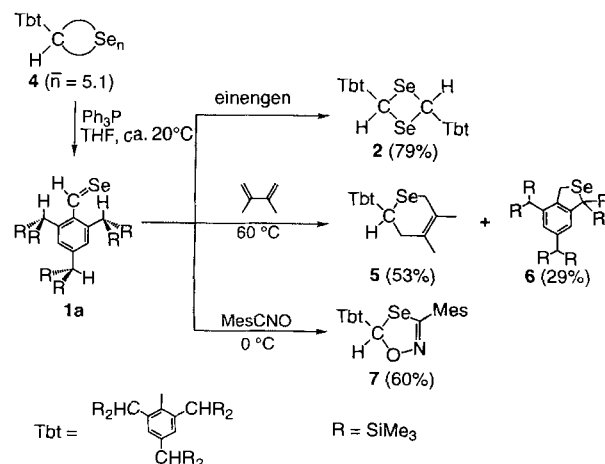


- [11] a) A. Steiner, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1977; b) A. Recknagel, A. Steiner, M. Noltemeyer, S. Brooker, D. Stalke, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 327; c) J. F. van de Maelen Uria, S. K. Pandey, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, 50, 671.  
 [12] a) T. S. Cameron, B. Borecka, W. Kwiatkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1211; b) H. Jacobs, R. Kirchgässner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 581, 125; c) F. Golinski, H. Jacobs, *ibid.* **1994**, 620, 965.  
 [13] A. Steiner, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1752.  
 [14] S. K. Ray, R. A. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1961**, 872.  
 [15] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.  
 [16] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Kristallstrukturprogramm, Göttingen, **1986**.  
 [17] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Kristallstrukturverfeinerungsprogramm, Göttingen, **1993**.



Schema 1. Synthese und Reaktionen des Selenoaldehyds **1a**.

## Die ersten Rotationsisomere stabiler Selenoaldehyde und ihre $\eta^1$ -Wolframkomplexe\*\*

Nobuhiro Takeda, Norihiro Tokitoh und Renji Okazaki\*

In den letzten zwei Jahrzehnten ist der Thiocarbonyl<sup>[1]</sup> und der Selenocarbonylchemie<sup>[2]</sup> viel Aufmerksamkeit zuteil geworden. Selenoaldehyde sind jedoch wegen ihrer Reaktivität und der Syntheschwierigkeiten bisher nur wenig untersucht worden. So wurden einige durch Heteroatome wie Stickstoff und Schwefel mesomeriestabilisierte<sup>[3]</sup> oder an Übergangsmetalle koordinierte Selenoaldehyde<sup>[2, 4, 5]</sup> isoliert, während 2,4,6-Tri-*tert*-butylselenobenzaldehyd der einzige bekannte stabile, elektronisch ungestörte Selenoaldehyd ist. Er wird nur durch einen sterisch anspruchsvollen Substituenten kinetisch stabilisiert<sup>[6]</sup>. Darüber hinaus sind einige instabile Selenoaldehyde bekannt<sup>[7]</sup>.

Kürzlich ist uns die Synthese stabiler Rotationsisomere<sup>[8]</sup> des 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]thiobenzaldehyds durch Entschwefelung des entsprechenden cyclischen Polysulfids TbtCHS<sub>n</sub> ( $n = 5, 8$ )<sup>[9]</sup> gelungen. Die dabei eingesetzte effiziente sterische Schutzgruppe 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl wird im folgenden als Tbt bezeichnet. Wir berichten nun erstens über die Synthese der stabilen Selenoaldehyde **1a** und **1b** (des Rotationsisomers von **1a**), zweitens über das Gleichgewicht zwischen dem 1,3-Diselenetan **2** und den Selenoaldehyden **1a** und **1b** sowie drittens über die Synthese der  $\eta^1$ -Selenoaldehydkomplexe **3a** und **3b** und über die Struktur von **3a**, dem ersten röntgenographisch charakterisierten  $\eta^1$ -Selenoaldehydkomplex.

Die Entselenierung des cyclischen Polyselenids TbtCHSe<sub>n</sub> **4**<sup>[10]</sup> mit Triphenylphosphan im Überschuss bei Raumtemperatur ergab den Selenoaldehyd **1a** (grünlichgelbe Lösung), der anhand seiner spektroskopischen Daten identifiziert wurde ( $\delta_{\text{H}}(\text{CHSe}) = 16.06$ ,  $\delta_{\text{C}}(\text{CHSe}) = 237.6$ ,  $^1J_{\text{C,H}}(\text{CHSe}) = 161.2$  Hz,  $\delta_{\text{Se}} = 2075$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 792$  nm; Schema 1, Tabelle 1). Diese Entselenierung cyclischer Polyselenide mit einem dreiwertigen Phosphorreagens ist ein neuer Zugang zu Selenocarbonylverbindungen. **1a** konnte nicht isoliert werden, weil das Einenen der Reaktionslösung zur vollständigen Umwandlung von

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **1** und **3**. <sup>1</sup>H-NMR: 500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C, TMS; <sup>13</sup>C-NMR: 125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C, TMS; <sup>77</sup>Se-NMR: 95 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 27 °C, Me<sub>2</sub>Se; UV/Vis: Hexan; IR: KBr.

**1a**: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.02$  (s, 36 H), 0.09 (s, 18 H), 1.47 (s, 1 H), 3.24 (s, 1 H), 3.59 (s, 1 H), 6.34 (s, 1 H), 6.46 (s, 1 H), 16.06 (s, 1 H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 0.4$  (q), 0.7 (q), 24.9 (d), 25.4 (d), 33.0 (d), 237.6 (d,  $^1J_{\text{C,H}} = 161.2$  Hz, C=Se), die Signale der aromatischen C-Atome konnten wegen der Überlappung mit Signalen von Ph<sub>3</sub>P und Ph<sub>3</sub>P=Se nicht zugeordnet werden; <sup>77</sup>Se-NMR:  $\delta = 2075$ ; UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}} = 792$  nm; hochauflösendes MS (70 eV):  $m/z$  gef. 644.2457, ber. (für C<sub>28</sub>H<sub>60</sub>Si<sub>6</sub>Se) 644.2476

**1b**: Schmp. 195–202 °C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.00$  (s, 18 H), 0.06 (s, 18 H), 0.08 (s, 18 H), 1.48 (s, 1 H), 1.75 (s, 1 H), 5.87 (s, 1 H), 6.37 (2 x s, 2 H), 15.51 (s, 1 H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 0.4$  (q), 0.5 (q), 1.0 (q), 22.2 (d), 33.4 (d), 35.3 (d), 127.0 (d), 131.0 (d), 141.7 (s), 150.8 (s), 151.7 (s), 152.5 (s), 233.2 (d,  $^1J_{\text{C,H}} = 156.5$  Hz, C=Se); <sup>77</sup>Se-NMR:  $\delta = 1893$ ; UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}} = 828$  nm (38); hochauflösendes MS (70 eV):  $m/z$  gef. 644.2490, ber. (für C<sub>28</sub>H<sub>60</sub>Si<sub>6</sub>Se) 644.2476

**3a**: tiefblaue Kristalle; Schmp. 187–189 °C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.05$  (s, 18 H), 0.07 (s, 18 H), 0.10 (s, 18 H), 1.55 (s, 1 H), 3.14 (s, 1 H), 3.36 (s, 1 H), 6.38 (s, 1 H), 6.49 (s, 1 H), 13.97 (s, 1 H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 0.4$  (q), 0.8 (q), 27.5 (d), 27.7 (d), 34.9 (d), 124.1 (d), 129.0 (d), 141.9 (s), 150.4 (s), 150.8 (s), 154.1 (s), 198.4 (s,  $^1J_{\text{C,W}} = 128.2$  Hz, *cis*-CO), 202.1 (s,  $^1J_{\text{C,W}} = 160.2$  Hz, *trans*-CO), 227.4 (d,  $^1J_{\text{C,H}} = 162.0$  Hz, C=Se); <sup>77</sup>Se-NMR:  $\delta = 1184$ ; UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}} = 603$  nm (18000); IR:  $\nu = 2061, 1931, 1908$  cm<sup>-1</sup> (C=O); hochauflösendes MS (70 eV):  $m/z$  gef. 968.1708, ber. (für C<sub>33</sub>H<sub>60</sub>O<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>SeW) 968.1731

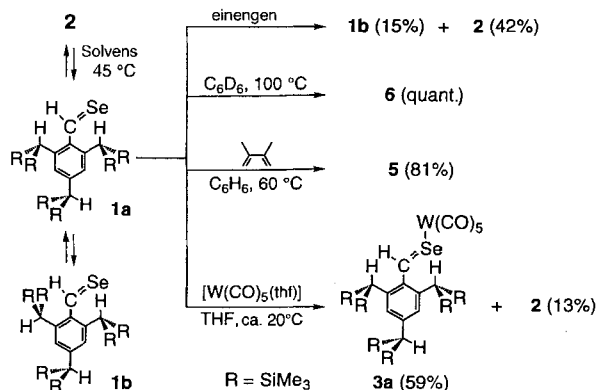
**3b**: tiefblaue Kristalle; Schmp. 171–172 °C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.04$  (s, 18 H), 0.08 (s, 18 H), 0.11 (s, 18 H), 1.52 (s, 1 H), 1.80 (s, 1 H), 4.69 (s, 1 H), 6.37 (s, 1 H), 6.40 (s, 1 H), 13.33 (s, 1 H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 0.5$  (q), 0.8 (q), 1.3 (q), 25.8 (d), 34.3 (d), 35.9 (d), 127.7 (d), 130.9 (d), 142.5 (s), 150.0 (s), 150.8 (s), 152.0 (s), 198.1 (s,  $^1J_{\text{C,W}} = 127.2$  Hz, *cis*-CO), 201.9 (s, *trans*-CO), 224.0 (d,  $^1J_{\text{C,H}} = 166.2$  Hz, C=Se); <sup>77</sup>Se-NMR:  $\delta = 1162$ ; UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}} = 595$  nm (21000); IR:  $\nu = 2066, 1986, 1947, 1929, 1911, 1895$  cm<sup>-1</sup> (C=O)

**1a** in das Kopf-Schwanz-Dimer **2** führte (79%). Wie in situ erzeugte reaktive Selenoaldehyde<sup>[7]</sup> reagierte **1a** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Mesitonitriloxid zu den entsprechenden Cycloaddukten, **5** (53%) bzw. **7**<sup>[12]</sup> (60%, Schema 1). Die Bildung von **5** und **7** zeigt, daß **1a** trotz seiner großen, die Dimerisierung in verdünnter Lösung mehrere Stunden lang verhindernden Substituenten noch sehr reaktiv gegenüber diesen Reagentien ist. Dies steht in scharfem Kontrast zu der Tatsache, daß 2,4,6-Tri-*tert*-butylselenobenzaldehyd sterisch zu anspruchsvoll ist, um die entsprechenden Cycloaddukte zu liefern<sup>[13]</sup>.

Als **2** in Lösung auf 45 °C erhitzt wurde, ließ sich <sup>1</sup>H-NMR- und UV/Vis-spektroskopisch die Bildung von **1a** und seinem Isomer **1b** (Drehung der Bis(trimethylsilyl)methylgruppe (Disyl) in 2-Stellung<sup>[14]</sup>) nachweisen (**2**:**1a**:**1b** = 1:8:3). Darüber hinaus wurde **1a** bei der Reaktion von **2** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien bei 60 °C als [4+2]-Cycloaddukt **5** (81%) abgefangen (Schema 2). Erker et al. berichteten vor ein paar Jahren über

[\*] Prof. Dr. R. Okazaki, N. Takeda, Prof. Dr. N. Tokitoh  
 Department of Chemistry, Graduate School of Science  
 The University of Tokyo  
 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)  
 Telefax: Int. +3/58 00-68 99

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Sumitomo Foundation (N. T.) und vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Förder-Nr. 05236102) unterstützt. Wir danken Shin-etsu Chemical Co. und Tosoh Akzo Co. für die großzügigen Chlorsilan- bzw. Alkylolithiumspenden.

Schema 2. Synthese der Selenoaldehyde **1a** und **1b** aus dem 1,3-Diselenetan **2**.

eine ähnliche Bildung monomeren Selenobenzophenons aus dem entsprechenden 1,3-Diselenetan, jedoch wurde das Monomer nicht isoliert<sup>[15]</sup>. Es ist interessant, daß trotz des Gleichgewichts zwischen **1a**, **1b** und **2** nur das auf **1a** zurückgehende **5** gebildet wurde. Dies zeigt den Reaktivitätsunterschied der beiden Rotationsisomere auf. Erhitzen der Lösung auf  $100^\circ\text{C}$  ohne Abfangreagens ergab quantitativ das Benzoselenolan **6**. Die Bildung von **1b**, das bei der Entselenierung bei Raumtemperatur nicht auftritt, legt eine thermische Isomerisierung von **1a** in **1b** bei  $45^\circ\text{C}$  in Lösung nahe. Der Selenoaldehyd **1b** wurde aus dem Gleichgewichtsgemisch durch Flash-Chromatographie an Kieselgel bei  $-20^\circ\text{C}$  in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre isoliert (Tabelle 1). Es ist erwähnenswert, daß bei **1b** das Methinprotonensignal einer *o*-Disylgruppe ( $\delta = 5.87$ ) gegenüber dem der anderen ( $\delta = 1.75$ ) stark zu tieferem Feld verschoben ist. Der Grund hierfür liegt in dem starken Anisotropieeffekt der C-Se-Doppelbindung, die auf das Methinwasserstoffatom der erstgenannten *o*-Disylgruppe gerichtet ist, um sterische Wechselwirkungen mit den Trimethylsilylgruppen der zweiten *o*-Disylgruppe zu vermeiden. Im festen Zustand ist **1b** sogar an Luft stabil, wohingegen es in Lösung bei Raumtemperatur langsam zu **1a** isomerisiert, das dann zu **2** dimerisiert, welches ausfällt. Die höhere Monomerstabilität von **1b** zeigt, daß die *o*-Disylgruppen in ihm die Dimerisierung der Selenoformylgruppe effektiver verhindern, als die in **1a**, weil in **1b** eine der *o*-Disylgruppen so gedreht ist, daß die raumerfüllenden Trimethylsilylgruppen der Selenoformylgruppe nahe sind.

Die Reaktion von aus **2** erzeugtem **1a** mit  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  ergab den  $\eta^1$ -Selenoaldehydwolframkomplex **3a** in Form stabiler, tiefblauer Kristalle (Schema 2, Tabelle 1). Seine Struktur wurde röntgenographisch ermittelt (Abb. 1)<sup>[16]</sup>. Obwohl bereits einige  $\eta^1$ -Selenoaldehydkomplexe synthetisiert worden sind<sup>[4]</sup>, ist dies die erste Röntgenstrukturanalyse eines solchen Komplexes. Die C-Se-Bindung in **3a** ( $1.783(15) \text{ \AA}$ ) ist deutlich kürzer als eine C-Se-Einfachbindung ( $1.970 \text{ \AA}$ )<sup>[17]</sup> und als die C-Se-Bindung in Pentacarbonyl( $\eta^2$ -selenobenzaldehyd)wolfram ( $1.864 \text{ \AA}$ )<sup>[4a]</sup> und ähnelt den Doppelbindungen der Selenoketone (1,5-Dimethyl-3,7-dithiacyclo[3.3.1]nonan-2-ylidene:  $1.774 \text{ \AA}$ <sup>[18]</sup>, 4,4'-Dimethoxy-selenobenzophenon:  $1.790 \text{ \AA}$ <sup>[19]</sup>). Dies spricht für eine nur schwache Koordination der Selenoformylgruppe an das Metallzentrum in **3a**.

Das Rotationsisomer **1b** wurde ebenfalls mit  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  umgesetzt [Gl. (a)]. Der dabei erhaltene  $\eta^1$ -Selenoaldehydwol-

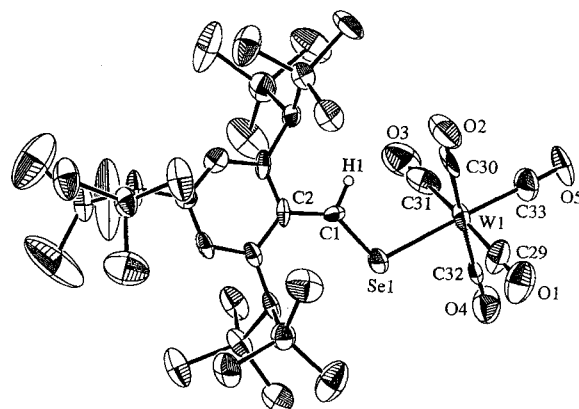
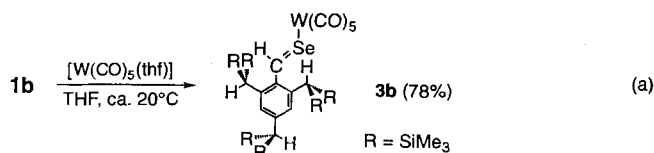


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **3a** mit thermischen Ellipsoiden (30% Wahrscheinlichkeit für Nichtwasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: C1–Se1  $1.783(15)$ , C1–C2  $1.44(2)$ , W1–Se1  $2.638(2)$ , W1–C29  $1.95(2)$ , W1–C30  $1.97(2)$ , W1–C31  $1.93(2)$ , W1–C32  $2.02(2)$ , W1–C33  $2.01(2)$ , O1–C29  $1.19(2)$ , O2–C30  $1.14(2)$ , O3–C31  $1.17(2)$ , O4–C32  $1.17(2)$ , O5–C33  $1.13(2)$ ; Se1–C1–C2  $136(1)$ , W1–Se1–C1  $107.8(4)$ , Se1–W1–C29  $87.8(6)$ , Se1–W1–C30  $91.4(5)$ , Se1–W1–C31  $89.2(6)$ , Se1–W1–C32  $89.8(5)$ , Se1–W1–C33  $178.9(6)$ .

framkomplex **3b** konnte spektroskopisch befriedigend charakterisiert werden (Tabelle 1). **3b** ist im festen Zustand sogar an Luft stabil, isomerisiert jedoch in Lösung innerhalb mehrerer Tage fast vollständig zu **3a**. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Abstoßung zwischen der  $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Einheit und den Trimethylsilylgruppen **3b** weniger stabil macht als **3a**, in dem keine solche Abstoßung vorliegt. Es ist interessant, daß **1b**, jedoch nicht **1a** als freier Selenoaldehyd isolierbar ist, wohingegen bei den Komplexen sowohl **3a** als auch **3b** isolierbar sind, **3a** aber wesentlich stabiler als **3b** ist.

### Experimentelles

**1a, 2:** Bei Raumtemperatur wurde in 5 min eine Lösung von **4** (26.2 mg, 0.0273 mmol) in THF (10 mL) zu einer Lösung von  $\text{Ph}_3\text{P}$  (36.7 mg, 0.140 mmol) in THF (5 mL) getropft. Nach 45 min Rühren wurde die **1a** enthaltende, grünlichgelbe Lösung unter verringertem Druck eingengt. Anschließend wurde zweimal destilliertes Hexan (5 mL) zum Reaktionsgemisch hinzugefügt und wieder abgezogen, um verbliebenes THF zu entfernen. Danach wurde eine kleine Menge Benzol zu dem blaßgelben Rückstand gegeben und das unlösliche **2** (13.8 mg, 0.0107 mmol, 79%) abfiltriert. Nach dem Einengen des Filtrats wurde zum Rückstand Hexan hinzugefügt und unlösliches  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{Se}$  (35.7 mg, 0.105 mmol, 94%) abfiltriert. Die NMR- und UV/Vis-Spektren von **1a** wurden nach Ausführung der Reaktion in  $\text{CDCl}_3$  bzw. Hexan gemessen.

**1b:** Wurde die Suspension von **2** (31.2 mg, 0.0242 mmol) in THF (25 mL) unter Argon 17 h auf  $45^\circ\text{C}$  erhitzt, verfärbte sich das Reaktionsgemisch grünlichgelb. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde entgastetes Pentan zum Rückstand hinzugefügt und abgezogen, um verbliebenes THF zu entfernen. Der Rückstand wurde nochmals in Pentan gelöst und Unlösliches unter Argon abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde durch Flash-Chromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Pentan, bei  $-20^\circ\text{C}$  unter Stickstoff) **1b** (4.7 mg, 0.0073 mmol, 15%) als grünlichgelbes Pulver erhalten. Alle Fraktionen außer der mit **1b** wurden vereinigt, in Hexan gelöst und dann das unlösliche **2** (17.0 mg, 0.0132 mmol, 54%) durch Filtrieren gewonnen.

Eingegangen am 9. Oktober 1995 [Z 8457]

**Stichworte:** Rotationsisomerie · Selenverbindungen · Wolframverbindungen

- [1] F. Duss in *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: D. H. R. Barton, W. D. Ollis), Pergamon, Oxford, 1979, S. 373.
- [2] P. D. Magnas in *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: D. H. R. Barton, W. D. Ollis), Pergamon, Oxford, 1979, S. 491; C. Paulmier, *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, 1986, S. 58; F. S. Guziec, Jr., in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, 1987, S. 215.
- [3] D. H. Reid, R. G. Webster, S. Mckenzie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1979, 2334.

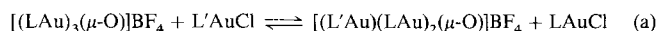
- [4] a) H. Fischer, S. Zeuner, J. Riede, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 726; b) H. Fischer, S. Zeuner, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 289, C21; c) H. Fischer, S. Zeuner, U. Gerbing, J. Riede, C. G. Kreiter, *ibid.* **1989**, 377, 105; d) M. Muraoka, T. Yamamoto, K. Enomoto, T. Takeshima, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1989**, 1241; e) H. G. Raubenheimer, G. J. Kruger, L. Linford, C. F. Marais, R. Otte, J. T. Z. Hatingh, A. Lombard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1565.
- [5] W. Paul, H. Werner, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 316; C. E. L. Headford, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 244, C53; W. A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 314; A. F. Hill, W. R. Roper, J. M. Waters, A. H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5939; L. Hofmann, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 255, C41; H. Werner, W. Paul, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 58; W. A. Herrmann, J. Rohrmann, A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 265, C1; J. H. Shin, G. Parkin, *Organometallics* **1995**, 14, 1104.
- [6] R. Okazaki, N. Kumon, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5949.
- [7] K. Okuma, Y. Komiya, I. Kaneko, Y. Tachibana, E. Iwata, H. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 1653; P. T. Meinke, G. A. Krafft, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8671; M. Segi, S. Nakajima, S. Suga, S. Murai, S. Ryu, A. Ogawa, N. Sonoda, *ibid.* **1988**, 110, 1976; G. Erker, R. Hock, R. Nötle, *ibid.* **1988**, 110, 624; J. Nakayama, K. Akimoto, M. Hoshino, *J. Phys. Org. Chem.* **1988**, 1, 53; G. W. Kirby, A. N. Tretheway, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1152; R. Okazaki, A. Ishii, N. Inamoto, *ibid.* **1986**, 71, zit. Lit.
- [8] N. Tokitoh, N. Takeda, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7907.
- [9] N. Tokitoh, N. Takeda, T. Imakubo, M. Goto, R. Okazaki, *Chem. Lett.* **1992**, 1599; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 2757.
- [10] TbtCHSe<sub>4</sub> wurde durch Umsetzung von TbtCHN<sub>2</sub> [9] mit [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiSe<sub>3</sub>] [11] in Gegenwart einer katalytischen Menge CuCl bei Raumtemperatur als eine nicht trennbare Mischung mit schwankendem Selengehalt hergestellt. Elementaranalytisch wurde als durchschnittlicher stöchiometrischer Selenanteil 5,1 ermittelt.
- [11] A. Shaver, J. M. McCall, *Organometallics* **1984**, 3, 1823.
- [12] Verbindung 7 zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam zu TbtCHO und MesNCSe.
- [13] S. Watanabe, T. Kawashima, R. Okazaki, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] Die Strukturen von **1a** und **1b** in Lösung wurden durch <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-NOE-NMR-Experimente bestimmt, deren Ergebnisse den bei TbtCHS erhaltenen ähnlich sind [8]. Zur Rotationsisomerie sterisch gehinderter substituierter Benzole siehe: J. Siegel, A. Gutiérrez, W. B. Schweizer, O. Ermer, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1569; J. S. Lomas, V. Bry-Capdeville, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 459, zit. Lit.
- [15] G. Erker, R. Hock, C. Krüger, S. Werner, F. G. Klärner, U. Artschwager-Perl, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1067.
- [16] Kristallographische Daten von **3a**: C<sub>33</sub>H<sub>60</sub>O<sub>5</sub>SeSi<sub>6</sub>W, *M* = 968,16, triklin, Raumgruppe *P*1̄, *a* = 12,859(3), *b* = 16,680(7), *c* = 11,748(6) Å, *α* = 107,67(3), *β* = 97,32(3), *γ* = 95,50(3)°, *V* = 2357(1) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *ρ*<sub>calc</sub> = 1,364 g cm<sup>-3</sup>, *μ* = 34,09 cm<sup>-1</sup>. Der letzte Cyclus der Verfeinerung (vollständige Matrix, kleinste Fehlerquadrate) basierte auf 2776 beobachteten Reflexen [*I* > 3,00 *σ*(*I*)] und 415 variablen Parametern; *R*(*R*<sub>w</sub>) = 0,054 (0,032). 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.
- [17] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [18] P. R. Brooks, J. A. Counter, R. Bishop, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, 47, 1939.
- [19] K. Okuma, K. Kojima, I. Kaneko, Y. Tsujimoto, H. Ohta, Y. Yokomori, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 2151.

## Doppelt sauerstoffzentrierte Rhodium-Gold-Cluster\*\*

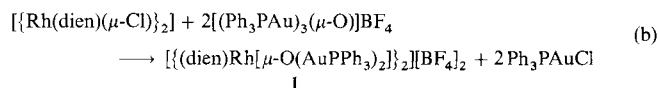
Hui Shan und Paul R. Sharp\*

Wegen ihrer unerwarteten Stabilität und der „Hyperkoordination des Zentralatoms sind hauptgruppenatomzentrierte Goldcluster wie [(Ph<sub>3</sub>PAu)<sub>n</sub>C]<sup>(n-4)+</sup> (*n* = 5, 6), [(Ph<sub>3</sub>PAu)<sub>5</sub>N]<sup>2+</sup> und [(Ph<sub>3</sub>PAu)<sub>4</sub>S]<sup>2+</sup> bemerkenswert<sup>[1]</sup>. Einen wesentlichen Beitrag zur Stabilität dieser Cluster leisten bindende Wechselwirkungen zwischen den Gold(I)-Atomen innerhalb des Clusters („Auriophilie“<sup>[2]</sup>). Wir berichten hier über die Darstellung und Charakterisierung verwandter Cluster, in denen sowohl Au···Rh- als auch Au···Au-Wechselwirkungen stabilisierend wirken. Außerdem enthalten diese neuartigen Cluster nicht nur ein zentrales Hauptgruppenatom sondern zwei, wobei die Sauerstoffzentren ungewöhnlich trigonal-pyramidal koordiniert sind.

In früheren Arbeiten haben wir einen Sauerstoff-Halogen-Austausch zwischen Oxo- und Halogenkomplexen des Golds vom Typ [(LAu)<sub>3</sub>(μ-O)]BF<sub>4</sub> bzw. L'AuCl beobachtet [Gl. (a), L und L' = Phosphan]<sup>[3]</sup>. Wir stellten fest, daß diese Austausch-



reaktion auch bei anderen Metallhalogeniden stattfindet. So führen die Reaktionen zwischen [{Rh(dien)(μ-Cl)}<sub>2</sub>], dien = 1,5-Cyclooctadien (cod), Norbornadien (nbd), mit zwei Äquivalenten [(Ph<sub>3</sub>PAu)<sub>3</sub>(μ-O)]BF<sub>4</sub> zu den orangegelben bis gelben Produkten **1** [Gl. (b), dien = cod, nbd].



Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **1** belegen die Anwesenheit magnetisch äquivalenter Dien- und Ph<sub>3</sub>P-Liganden. In den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren erscheint eine scharfe Resonanz bei δ = 25, die sich nur geringfügig von der der Ausgangsverbindung [(Ph<sub>3</sub>PAu)<sub>3</sub>(μ-O)]BF<sub>4</sub> (δ = 27)<sup>[4]</sup> unterscheidet. Diese Daten und die Zusammensetzung von **1** legen eine hochsymmetrische Struktur mit nahezu tetraedisch koordinierten Sauerstoffatomen nahe. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[5]</sup> von **1**, dien = nbd, brachte ein überraschendes Ergebnis: Das Dikation (Abb. 1) zeigt eine planar angeordnete [(nbd)Rh(μ-O)<sub>2</sub>Rh(nbd)]<sup>2+</sup>-Einheit, die an jedem Sauerstoffatom zwei Ph<sub>3</sub>PAu<sup>+</sup>-Gruppen trägt. Jeweils eine dieser Ph<sub>3</sub>PAu<sup>+</sup>-Gruppen (Au1) befindet sich innerhalb der [(nbd)Rh(μ-O)<sub>2</sub>Rh(nbd)]<sup>2+</sup>-Ebene, während die andere (Au2) senkrecht auf dieser Ebene steht. Insgesamt resultiert daraus für die Sauerstoffatome eine trigonal-pyramidale Koordinationssphäre<sup>[6]</sup>. Diese ungewöhnliche Anordnung läßt sich nach eingehender Betrachtung der Metall-Metall-Abstände verstehen: Das außerhalb der Ebene befindliche, axiale Gold-

[\*] Prof. P. R. Sharp, H. Shan  
Department of Chemistry  
University of Missouri  
Columbia, MO 65211 (USA)  
E-mail: chemprs@showme.missouri.edu

[\*\*] Late Transition Metal Oxo and Imido Complexes, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Division of Chemical Sciences, Office of Basic Energy Sciences, Office of Energy Research, US Department of Energy (DE FG02-88ER13880), der National Science Foundation [teilweise Finanzierung der Geräte für die Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie (CHE-9011804 bzw. Nr. 8908304 und 9221835)] sowie Johnson Matthey (Leihgabe von Edelmetallsalzen) gefördert. – 16. Mitteilung: J. J. Li, W. Li, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 604.