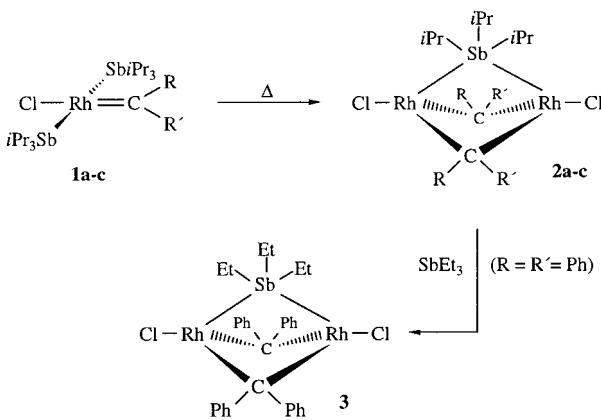


## Bildung neuartiger gemischtvaleenter Rh<sup>0</sup>-Rh<sup>II</sup>-Zweikernkomplexe durch intramolekulare Wanderung eines Chelatliganden\*\*

Ulrich Herber, Birgit Weberndörfer und Helmut Werner\*

Professor Nils Wiberg zum 65. Geburtstag gewidmet

Eines der überraschendsten Resultate unserer Arbeiten in den letzten Jahren war die Erkenntnis, daß Trialkylstibane in zweikernigen Metallkomplexen als Brückenliganden fungieren können. Bei Untersuchungen zur Reaktivität der quadratisch-planaren Carbenrhodium(i)-Verbindungen **1**, die aus *trans*-[RhCl(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(Sb*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und Diazoalkanen RR'CN<sub>2</sub> in hervorragenden Ausbeuten entstehen,<sup>[1]</sup> fanden wir, daß diese thermisch labil sind und beim Erwärmen in Benzol auf ca. 80 °C unter teilweiser Abspaltung von Sb*i*Pr<sub>3</sub> zu den Komplexen **2** (Schema 1) reagieren.<sup>[2]</sup> Erstaunlich ist, daß die in **2** formal in der Oxidationsstufe +1 vorliegenden Metallzentren

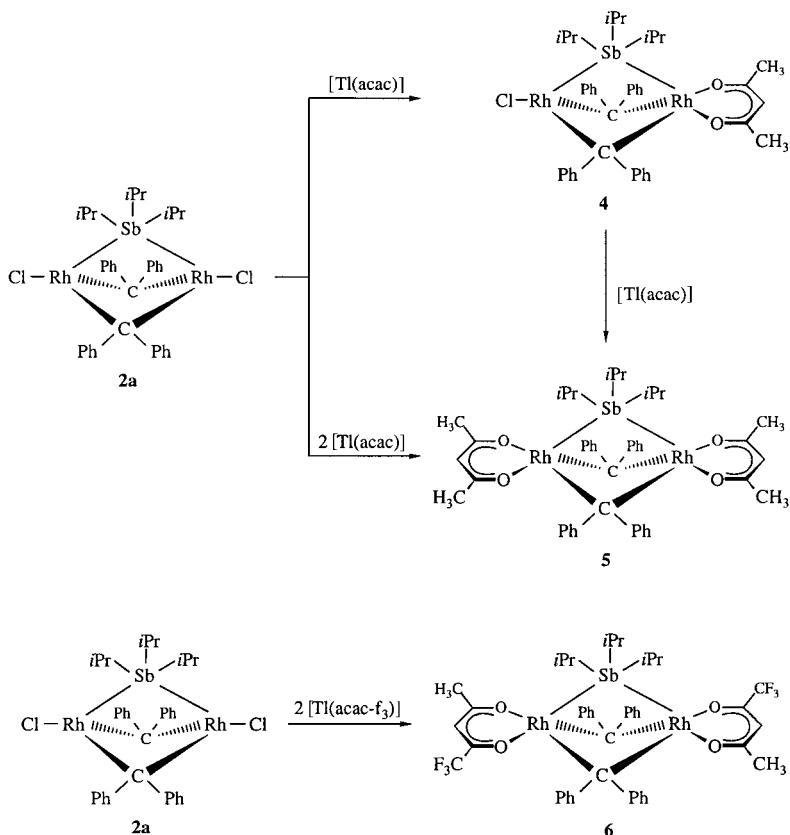


Schema 1. **a**: R = R' = Ph; **b**: R = R' = *p*-Tol; **c**: R = Ph, R' = *p*-Tol.

verzerrt tetraedrisch koordiniert sind und sie diese Koordinationsgeometrie auch bei Reaktionen mit SbMe<sub>3</sub> oder SbEt<sub>3</sub> (Bildung von **3**) beibehalten.<sup>[2]</sup> In der Standardliteratur war es bis dahin für äußerst unwahrscheinlich gehalten worden,<sup>[3]</sup> daß Trialkylstibane wie auch Trialkylphosphane und -arsane eine Brückenfunktion ausüben können, was die zahlreichen Studien zur Koordinationschemie von Liganden des Typs ER<sub>3</sub> (E = P, As, Sb) zu bestätigen schienen.<sup>[4]</sup>

Nach den ersten Untersuchungen zur Reaktivität von **2** gegenüber CO, CN*t*Bu, SbR<sub>3</sub>, PiPr<sub>3</sub> etc.<sup>[2, 5]</sup> interessierte es uns zu erfahren, ob die Zweikernstruktur mit dem zentralen Molekülbaustein Rh-( $\mu$ -Sb*i*Pr<sub>3</sub>)( $\mu$ -CPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Rh erhalten bleibt, wenn die

axialen Chloroliganden gegen *chelatisierende Anionen* (welche zu einer Erhöhung der Koordinationszahl des Rhodiums führen) ausgetauscht werden. Wir wußten bereits, daß bei der Umsetzung von **2a** mit NaC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> ein Zweikernkomplex [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>( $\mu$ -CPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] entsteht, der jedoch *kein* verbrückendes Stibaniol mehr enthält.<sup>[2]</sup> Anders sieht es jedoch aus, wenn Acetylacetone (acac) als Reaktionspartner verwendet werden. Aus **2a** und einer äquimolaren Menge [Tl(acac)] bildet sich die thermisch bis 144 °C stabile Zweikernverbindung **4** (Schema 2), deren Struktur in Abbildung 1 gezeigt ist.<sup>[6]</sup> Die Erhöhung der Koordinationszahl an Rh1 bewirkt, daß sowohl der Stibaniol-Ligand als auch einer der beiden Diphenylcarbenliganden unsymmetrisch an die zwei Metallzentren koordiniert ist. Die Abstände Sb-Rh1 und Sb-Rh2 differieren um ca. 0.35 Å und diejenigen zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom C2 und Rh1 bzw. Rh2 um etwa den gleichen Wert. Gegenüber den entsprechenden Abständen in der Ausgangsverbindung **2a** ist der Sb-Rh1-Abstand ca. 0.19 Å kleiner und der Sb-Rh2-Abstand ca. 0.18 Å größer, was wahrscheinlich auf die unterschiedliche Art der beiden



Schema 2.

anionischen Liganden zurückzuführen ist. Erstaunlicherweise liegt auch eine unsymmetrische Koordination des Acetylacetonats vor (der Unterschied zwischen Rh1-O1 und Rh1-O2 beträgt 0.21 Å), wobei der kürzeren Bindung Rh1-O1 auch die kürzere Bindung Rh1-C1 (verglichen mit Rh1-C2) gegenübersteht. Der Rh-Rh-Abstand in **4** ist ca. 0.15 Å größer als in **2a**, liegt aber noch im Bereich der Rh-Rh-Abstände anderer Rhodium(i)-Komplexe mit Metall-Metall-Wechselwirkung.<sup>[7]</sup>

[\*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. U. Herber, Dipl.-Chem. B. Weberndörfer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-97074 Würzburg  
Fax: (+49) 931-888-4605  
E-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

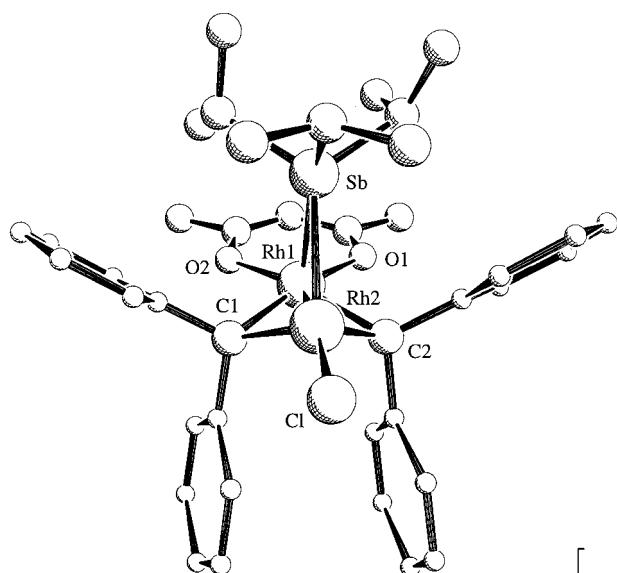
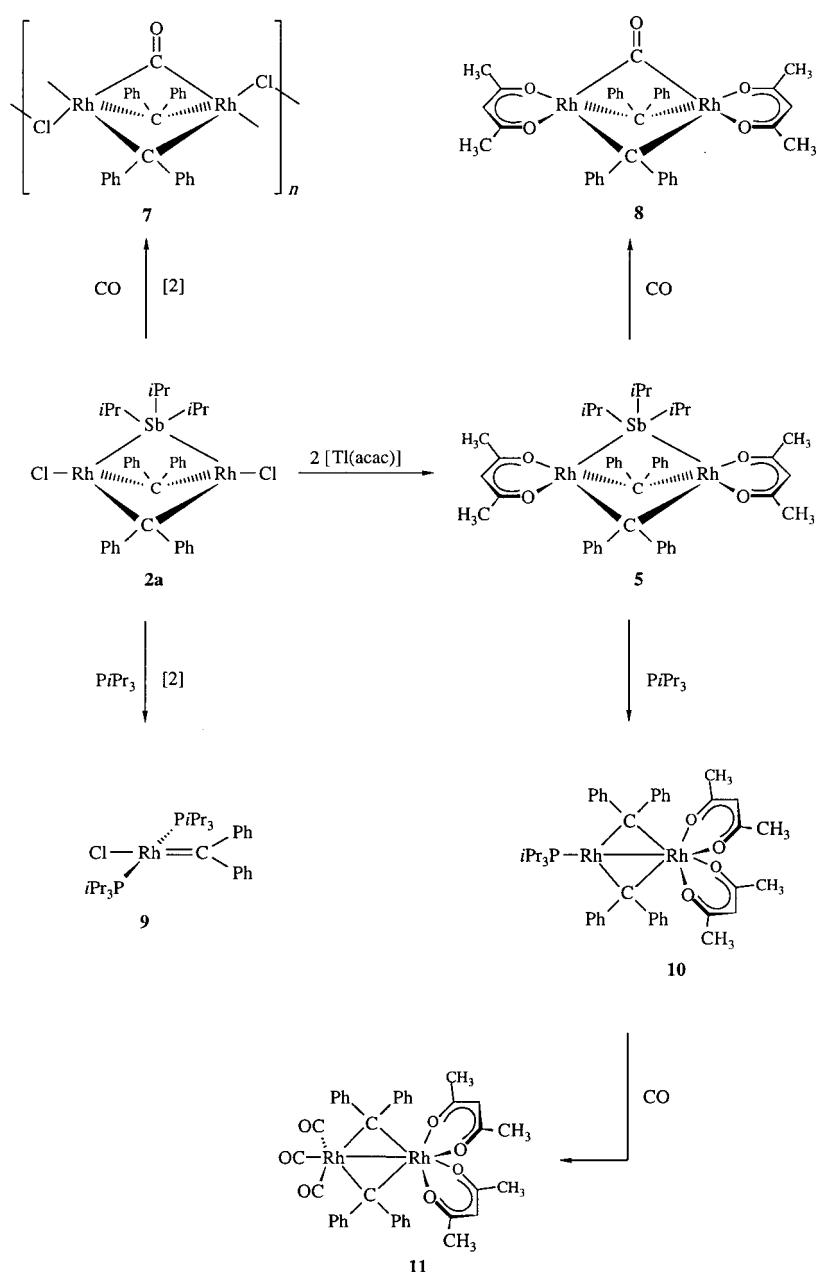


Abbildung 1. Struktur von **4** im Kristall (wegen der besseren Übersichtlichkeit sind die C-Atome der Phenylgruppen verkleinert dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Rh1-Rh2 2.6796(6), Rh1-Cl 2.030(4), Rh1-C2 2.187(4), Rh1-O1 2.064(3), Rh1-O2 2.274(4), Rh1-Sb 2.498(1), Rh2-Sb 2.846(1), Rh2-C1 2.053(4), Rh2-C2 1.825(4), Rh-Cl 2.483(1); Rh1-Sb-Rh2 59.77(2), Sb-Rh1-Rh2 66.57(2), Sb-Rh2-Rh1 53.66(2), Rh1-Rh2-Cl 171.55(3), Rh1-C1-Rh2 82.0(2), Rh1-C2-Rh2 83.3(2), C1-Rh1-O1 167.0(1), C2-Rh1-O2 165.9(1), O1-Rh1-O2 78.5(1), C1-Rh1-C2 83.2(2), C1-Rh2-C2 92.3(2).

Die Umsetzung von **2a** mit  $[\text{Ti}(\text{acac})]$  im Molverhältnis 1:2.4 liefert die symmetrisch aufgebaute Zweikernverbindung **5** (Schema 2), die nach Umkristallisation aus Pentan als brauner, wenig lufempfindlicher Feststoff in 86 % Ausbeute isoliert wird. Auf ganz ähnliche Weise wird der Komplex **6** mit zwei trifluorierten Acetylacetonatliganden erhalten. Bemerkenswert sind die unterschiedlichen Reaktivitäten von **2a** und **5** gegenüber CO (Schema 3). Während die Dichlorodirhodium-Verbindung **2a** mit Kohlenmonoxid zu dem vermutlich polymeren Komplex **7**<sup>[8]</sup> reagiert, entsteht bei kurzzeitigem Einleiten von CO in eine Lösung von **5** in Benzol in einer sehr sauberen Reaktion die dreifach verbrückte Zweikernverbindung **8**. Es hat also ohne einschneidende Veränderung des Molekülgerüsts der Austausch eines Brückenliganden stattgefunden. Charakteristische Daten von **8**<sup>[9]</sup> sind im IR-Spektrum die CO-Valenzschwingung bei  $1842 \text{ cm}^{-1}$  und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum das Signal für das  $\mu$ -CO-Kohlenstoffatom bei  $\delta = 182.8$ .

Noch gravierender als gegenüber CO ist der Unterschied im Verhalten von **2a** und **5** gegenüber Triisopropylphosphan. Es war bereits bekannt, daß bei der Umsetzung von **2a** mit  $\text{PiPr}_3$  unter Verdrängung des Stibans und Aufspaltung der Brückenbindungen der stabile einkernige Komplex **9** entsteht.<sup>[2]</sup> Die Bis(acetylacetonat)-

Verbindung **5** reagiert wesentlich langsamer als **2a** mit überschüssigem  $\text{PiPr}_3$  und liefert nach vierständigem Erwärmen in Benzol bei  $60^\circ\text{C}$  in ca. 70 % Ausbeute den Zweikernkomplex **10**. Die braune kristalline Verbindung ist wenig lufempfindlich, in den meisten organischen Solventien gut löslich und zeigt sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwei Signalsätze für die Protonen bzw. Kohlenstoffatome der  $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ -Einheiten der Acetylacetonatliganden. Die Kristallstrukturanalyse von **10** (Abbildung 2)<sup>[6]</sup> bestätigt den unsymmetrischen Aufbau des Zweikernkomplexes. Einer der Chelatliganden ist von einem zum anderen Metallzentrum gewandert und durch das Triisopropylphosphan ersetzt worden. Das Stibian wurde bei der Reaktion von **5** mit  $\text{PiPr}_3$  abgespalten, während die beiden Diphenylcarben-Brücken erhalten geblieben sind. Die Abstände des niederkordinierten Metallzentrums Rh1 zu den Carbenkohlen-



Schema 3.

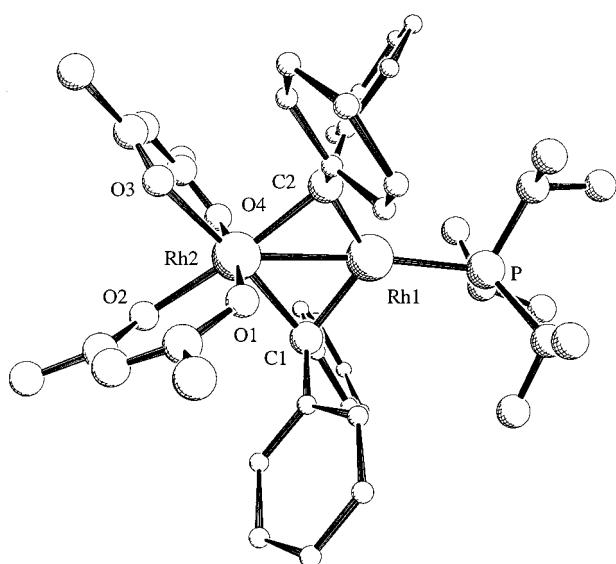


Abbildung 2. Struktur von **10** im Kristall (wegen der besseren Übersichtlichkeit sind die C-Atome der Phenylgruppen verkleinert dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1-Rh2 2.6317(7), Rh1-P 2.332(2), Rh1-C1 1.982(6), Rh1-C2 1.982(5), Rh2-C1 2.158(5), Rh2-C2 2.153(6), Rh2-O1 2.008(4), Rh2-O2 2.114(4), Rh2-O3 2.115(4), Rh-O4 2.037(4); Rh2-Rh1-P 169.91(4), Rh1-C1-Rh2 78.8(2), Rh1-C2-Rh2 78.9(2), P-Rh1-C1 122.4(2), P-Rh1-C2 125.3(2), C1-Rh1-C2 103.7(2), C1-Rh2-C2 92.6(2), O1-Rh2-O2 92.2(2), O3-Rh2-O4 90.0(2), O1-Rh2-O4 170.0(2), O1-Rh2-O3 83.3(2), O2-Rh2-O4 82.6(2), O2-Rh2-O3 83.5(2), O2-Rh2-C2 173.1(2), O3-Rh2-C1 169.8(2).

stoffatomen C1 und C2 sind um 0.17 Å kleiner als die zwischen Rh2 und C1 bzw. C2 und unterscheiden sich von den Rh-C-Bindungslängen in **2a** (2.003(1) und 2.007(3) Å) nur wenig. Der Rh1-Rh2-Abstand ist in **10** geringfügig kleiner als der in **4** (2.680(1) Å). Wie in **4** sind auch in **10** die Acetylacetonatliganden nicht symmetrisch koordiniert, so daß sich in jedem der beiden Chelatsechsringe die Rh-O-Bindungslängen um ca. 0.08–0.10 Å unterscheiden. Die Rh2-Rh1-P-Bindungssachse ist nicht exakt linear, was vermutlich auf die Abstoßung zwischen den Phenyl- und den Isopropylgruppen zurückzuführen ist.

Der unsymmetrische Zweikernkomplex **10**, in dem eines der Rhodiumzentren (Rh1) formal in der Oxidationsstufe Null und eines (Rh2) in der Oxidationsstufe +II vorliegt, reagiert sowohl mit Lewis-Säuren als auch mit Lewis-Basen. Während die Zusammensetzung der aus **10** und HCl bzw.  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$  gebildeten Produkte noch nicht geklärt ist, bildet sich bei der Einwirkung von CO auf **10** in Pentan in hoher Ausbeute der Tricarbonylkomplex **11**. Trotz eines größeren Überschusses an CO hat also keine Spaltung der Brückenliganden stattgefunden. Typisch für **11** sind die drei CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum bei 2056, 2016 und 1965  $\text{cm}^{-1}$ , welche den in Schema 3 angegebenen Strukturvorschlag stützen.

Die Komplexe **10** und **11** sind die ersten Beispiele für einen neuartigen Typ gemischtvalenter Rh<sup>0</sup>-Rh<sup>II</sup>-Zweikernverbindungen mit verbrückenden Carbenliganden.<sup>[10]</sup> Zweikernkomplexe mit  $\text{Rh}(\mu-\text{CR}_2)_2\text{Rh}$  als zentralem Strukturelement sind schon länger bekannt,<sup>[7, 8, 11]</sup> aber in keiner dieser Verbindungen liegen die Metallatome in unterschiedlichen

Oxidationsstufen vor. Unsere laufenden Arbeiten haben zum Ziel, nicht nur die Palette der unsymmetrischen Rh<sup>0</sup>-Rh<sup>II</sup>-Komplexe zu erweitern, sondern auch zu klären, ob diese Verbindungen eine Reaktivität aufweisen wie die von Maitlis<sup>[12]</sup> intensiv untersuchten Rhodium(II)-Komplexe mit  $\text{CH}_2$  und CHR als Brückenliganden.

### Experimentelles

**4:** Eine Lösung von 78 mg (0.09 mmol) **2a** in 15 mL Aceton wird bei 0 °C mit 27 mg (0.09 mmol) [Tl(acac)]<sup>[13]</sup> versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemperatur 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit je 10 mL Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf ca. 2 mL eingeengt, und das Konzentrat wird an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Mit Pentan wird zunächst eine farblose Fraktion (die verworfen wird) und mit Benzol danach eine braunrote Fraktion eluiert. Aus dieser werden nach Abziehen des Solvens und Umkristallisation des Rückstandes aus Aceton/Diethylether (1/1) braune Kristalle erhalten. Ausbeute: 61 mg (73%); Schmp. 144 °C (Zersetzung); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):<sup>[14]</sup>  $\delta$  = 5.57 (s, 1H, CH von acac), 1.99 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  von acac), 1.63 (sept., 3H, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz,  $\text{SbCHCH}_3$ ), 0.99 (d, 18H, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz,  $\text{SbCHCH}_3$ ); <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 188.7 (s, CO von acac), 177.3 (m,  $\text{CPh}_2$ ), 101.3 (s, CH von acac), 28.3 (s,  $\text{CH}_3$  von acac), 24.8 (s,  $\text{SbCHCH}_3$ ), 21.4 (s,  $\text{SbCHCH}_3$ ).

**5:** Eine Lösung von 84 mg (0.10 mmol) **2a** in 15 mL Aceton wird mit 73 mg (0.24 mmol) [Tl(acac)] versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **4** beschrieben. Nach Umkristallisation aus Pentan (–78 °C) erhält man braune Kristalle. Ausbeute: 85 mg (86%); Schmp. 55 °C (Zersetzung); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 5.58 (s, 2H, CH von acac), 2.00 (s, 12H,  $\text{CH}_3$  von acac), 1.91 (sept., 3H, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz,  $\text{SbCHCH}_3$ ), 0.96 (d, 18H, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz,  $\text{SbCHCH}_3$ ); <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 188.4 (s, CO von acac), 176.8 (t, <sup>1</sup>J(Rh,C) = 20.8 Hz,  $\text{CPh}_2$ ), 100.6 (s, CH von acac), 28.6 (s,  $\text{CH}_3$  von acac), 25.6 (s,  $\text{SbCHCH}_3$ ), 21.3 (s,  $\text{SbCHCH}_3$ ). Die Synthese von **6** erfolgt analog. Ausbeute 77%; <sup>19</sup>F-NMR (188.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = –75.0 (s).

**8:** In eine Lösung von 85 mg (0.09 mmol) **5** in 10 mL Benzol wird bei Raumtemperatur 15 s CO eingeleitet. Nach 30 min Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan bei 5 °C umkristallisiert. Man erhält rote Kristalle. Ausbeute: 59 mg (89%); Schmp. 48 °C (Zersetzung); IR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\tilde{\nu}$ (CO) = 1842  $\text{cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 5.36 (s, 2H, CH von acac), 1.76 (s, 12H,  $\text{CH}_3$  von acac); <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 189.5 (s, CO von acac), 182.8 (m,  $\mu\text{-CO}$ ), 101.5 (s, CH von acac), 27.9 (s,  $\text{CH}_3$  von acac).

**10:** Eine Lösung von 105 mg (0.11 mmol) **5** in 20 mL Benzol wird mit 105  $\mu\text{L}$  (0.55 mmol) Triisopropylphosphoran versetzt und 4 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 3 mL Pentan gelöst und die Lösung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Mit Pentan wird zuerst eine farblose Fraktion (die verworfen wird) und mit Benzol eine braune Fraktion eluiert. Diese wird im Vakuum zur Trockene eingeengt und der Rückstand aus Pentan bei 5 °C umkristallisiert. Man erhält braune Kristalle. Ausbeute: 67 mg (68%); Schmp. 75 °C (Zersetzung); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 4.86 (s, 2H, CH von acac), 1.90 (m, 3H,  $\text{PCHCH}_3$ ), 1.84, 1.42 (je s, 12H,  $\text{CH}_3$  von acac), 0.83 (m, 18H,  $\text{PCHCH}_3$ ); <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 186.4, 183.8 (je s, CO von acac), 160.5 (m,  $\text{CPh}_2$ ), 98.7 (s, CH von acac), 27.7, 26.7 (je s,  $\text{CH}_3$  von acac), 25.4 (m,  $\text{PCHCH}_3$ ), 22.5 (m,  $\text{PCHCH}_3$ ); <sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 40.5 (dd, <sup>1</sup>J(Rh,P) = 257.7, <sup>2</sup>J(Rh,P) = 5.9 Hz).

**11:** In eine Lösung von 150 mg (0.17 mmol) **10** in 15 mL Pentan wird bei Raumtemperatur 10 s CO eingeleitet. Nach 15 min Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Diethylether/Pentan (1/3) bei 5 °C umkristallisiert. Man erhält rote Kristalle. Ausbeute: 116 mg (83%); Schmp. 111 °C (Zersetzung); IR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\tilde{\nu}$ (CO) = 2056, 2016, 1965  $\text{cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 4.55 (s, 2H, CH von acac), 1.71, 1.21 (je s, 12H,  $\text{CH}_3$  von acac).

Eingegangen am 1. Februar 1999 [Z12978]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1609–1613

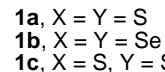
**Stichwörter:** Acetylacetonatkomplexe · Carbenkomplexe · Gemischvalente Verbindungen · Rhodium

- [1] a) P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1498–1500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1480–1482; b) H. Werner, P. Schwab, E. Bleuel, N. Mahr, P. Steinert, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1375–1384.
- [2] P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 82–84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 97–99.
- [3] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1980**, Kap. 3–10. Die Existenz von Zweikernkomplexen mit Sb-, SbR- und SbR<sub>2</sub>-Brückenliganden ist gut belegt: U. Weber, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, 281–291; G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteiger, H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 331–348.
- [4] a) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, **1977**; b) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 363–368; c) N. R. Champness, W. Levason, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 115–217.
- [5] a) P. Schwab, Dissertation, Universität Würzburg, **1994**; b) H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 331–336.
- [6] Daten zu den Kristallstrukturanalysen: **4**: Kristalle aus Aceton/Diethylether (1/1), C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>ClO<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>Sb ( $M_r = 923.80$ ); Kristallabmessungen  $0.13 \times 0.11 \times 0.10 \text{ mm}^3$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 11.664(3)$ ,  $b = 18.993(4)$ ,  $c = 16.978(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 89.57(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 3761(2) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.631 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $T = 173(2) \text{ K}$ ;  $2\theta = 61.04^\circ$ ; 40486 gemessene Reflexe, davon 8126 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0580$ ), 5486 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ); IPDS (Stoe), Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), Graphitmonochromator; Lp-Korrektur; Lösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinstfehlerquadrate-Verfahren;  $R_1 = 0.0337$ ,  $wR_2 = 0.0708$  (für 5486 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ),  $R_1 = 0.0596$ ,  $wR_2 = 0.0763$  (für alle 8126 Daten); Reflex/Parameter-Verhältnis 17.90; max./min. Restelektronendichte +0.809/–1.169 e $\text{\AA}^{-3}$ ; zwei Isopropylgruppen bestehend aus den Atomen C40, C43 und C44 bzw. C42, C47 und C48 sind lagefehlgeordnet; die zwei gefundenen alternativen Positionen wurden anisotrop mit Restraints auf die Auslenkungsparameter und Bindungslängen mit den Besetzungsfaktoren 56.7% und 43.3% bzw. 67.3% und 32.7% verfeinert. – **10**: Kristalle aus Pentan/Diethylether (1/1), C<sub>45</sub>H<sub>55</sub>O<sub>4</sub>PRh<sub>2</sub> ( $M_r = 896.68$ ); Kristallabmessungen  $0.11 \times 0.10 \times 0.08 \text{ mm}^3$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 10.5918(11)$ ,  $b = 18.0901(16)$ ,  $c = 21.567(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.88(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 4071.2(7) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.463 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $T = 173(2) \text{ K}$ ;  $2\theta = 56.42^\circ$ ; 42944 gemessene Reflexe, davon 9945 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0783$ ), 5632 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ); IPDS (Stoe), Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), Graphitmonochromator; Lp-Korrektur; Lösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinstfehlerquadrate-Verfahren;  $R_1 = 0.0598$ ,  $wR_2 = 0.01370$  (für 5632 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ),  $R_1 = 0.1080$ ,  $wR_2 = 0.1624$  (für alle 9945 Daten); Reflex/Parameter-Verhältnis 20.76; max./min. Restelektronendichte +0.884/–2.087 e $\text{\AA}^{-3}$ . – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-114162 (**4**) und CCDC-114163 (**10**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] a) T. Yamamoto, A. R. Garber, J. R. Wilkinson, C. B. Boss, W. E. Streib, L. J. Todd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 354–356; b) H. Ueda, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 2250–2254; c) W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *20*, 159–263; d) M. J. Krause, R. G. Bergman, *Organometallics* **1986**, *5*, 2097–2108.
- [8] P. Hong, N. Nishii, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 993.
- [9] Die Struktur von **8** ist röntgenographisch gesichert: B. Weberndörfer, Teil der geplanten Dissertation, Universität Würzburg.
- [10] Ein Gutachter hat darauf hingewiesen, daß die CPh<sub>2</sub>-Gruppen auch als dianionische Liganden betrachtet werden können. Die Metallzentren wären dann als Rh<sup>II</sup> und Rh<sup>IV</sup> zu bezeichnen. Die Gesamtzahl der Elektronen des Moleküls würde sich durch diesen Formalismus nicht ändern.
- [11] T. V. Ashworth, M. J. Chetcuti, L. J. Farrugia, J. A. K. Howard, J. C. Jeffery, R. Mills, G. N. Pain, F. G. A. Stone, P. Woodward, *ACS Symp. Ser.* **1981**, *155*, 299–313.
- [12] Übersichten: a) P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 239–249; b) P. M. Maitlis, H. C. Long, R. Quyoum, M. L. Turner, Z.-Q. Wang, *Chem. Commun.* **1996**, 1–8.
- [13] J. Vicente, M. T. Chicote, *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 172–177.
- [14] Die NMR-Daten für die Protonen und die C-Atome der Phenylgruppen wurden der Einfachheit halber weggelassen.

## 1,2-Dichalcogenine: einfache Synthese von 1,2-Diseleninen, 1,2-Dithiinen und 2-Selenathiin\*\*

Eric Block\*, Marc Birringer und Chunhong He  
Professor Werner Schroth zum 70. Geburtstag gewidmet

Seit den ersten Berichten aus den Jahren 1964–1967 über die Synthese von 1,2-Dithiin **1a**<sup>[1]</sup> und die Isolierung von 1,2-dithiinhaltigen Thiarubrinen aus Asteraceae-Arten<sup>[2]</sup> haben synthetische und natürliche 1,2-Dithiine beachtliche Aufmerksamkeit gewonnen.<sup>[3]</sup> Diese weinroten 8π-Elektronen-Heterocyclen, die sich unter Licht- oder Hitzeeinwirkung zu Thiophenen zersetzen, weisen mit entsprechenden Substituenten lichtinduzierte antibiotische oder insektizide Aktivität auf.<sup>[4]</sup> Detaillierte Studien dieser Verbindungen waren aus Mangel an geeigneten Synthesen erschwert. Wir beschreiben hier einen grundlegend neuen Weg zu einfachen 1,2-Dithiinen und nutzen diese und andere Methoden, um die bislang unbekannten 1,2-Dichalkogenine (z. B. **1a**; X, Y = O, S, Se, Te) 1,2-Diselenin **1b** und 2-Selenathiin **1c** sowie verwandte Heterocyclen herzustellen.



Titanacyclopadiene **3** (Schema 1), die aus Alkinen **2** und  $[(\eta^2\text{-propen})\{\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2\}]$  hergestellt wurden, sind von großem Nutzen in der organischen Synthese.<sup>[5]</sup> Der Zugang zu (Z,Z)-1,4-Diod-1,3-butadienen **4** aus **3**<sup>[5e]</sup> eröffnet einen nützlichen Weg zu 1,2-Dithiinen **5** über Lithiierung und anschließende Reaktion mit Dibenzyldisulfid (BnSSBn) oder anderen Schwefel-Elektrophilen. Aus den terminalen Alkinen 3,3-

[\*] Prof. E. Block, Dr. M. Birringer, C. He  
Department of Chemistry  
State University of New York at Albany  
Albany, New York 12222 (USA)  
Fax: (+1) 518-442-3462  
E-mail: eb801@csc.albany.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, von den National Institutes of Health und vom US Department of Agriculture gefördert. Wir danken den Professoren Scott Denmark und Werner Schroth für hilfreiche Diskussionen sowie DeYou Sha und Zhixing Shan für experimentelle Unterstützung.