

Eine Rhodium-vermittelte, schrittweise Alkintrimerisierung, die nicht zu einem Benzol-, sondern selektiv zu einem Hexadienin-Derivat führt**

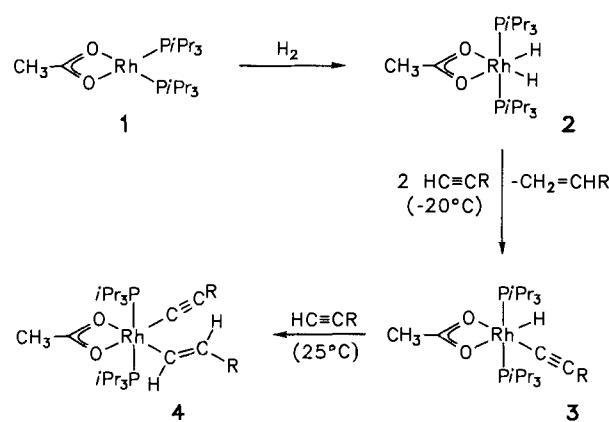
Helmut Werner*, Martin Schäfer, Justin Wolf,
Karl Peters und Hans Georg von Schnering

Professor Günther Wilke zum 70. Geburtstag gewidmet

Seit den grundlegenden Arbeiten von Reppe et al.^[1] ist bekannt, daß zahlreiche Übergangsmetall-Verbindungen die Cyclotrimerisierung von Alkinen zu Benzolderivaten katalysieren^[2]. Bezuglich des Mechanismus nimmt man an, daß zunächst zwei Alkinmoleküle am Metallatom koordinieren, dann eine oxidative Kupplung unter Bildung eines Metallacyclopentadiens stattfindet und diese reaktive Zwischenstufe mit einem weiteren Alkin zum cyclischen Trimer reagiert. Vor allem durch Vollhardt wurde die bevorzugt durch Cyclopentadienyl-cobalt-Verbindungen vermittelte [2+2+2]-Cycloaddition von Alkinen sowie von Alkinen und Olefinen zu einer vielseitig anwendbaren Synthesestrategie ausgebaut^[3].

Wir haben kürzlich gezeigt, daß durch Verknüpfung von zwei 1-Alkinen an einem Rhodiumzentrum entweder die Synthese von Eninen (z.B. *(Z)*-PhCH=CHC≡CPh) oder von Butatrienen (wie z.B. *(E,Z)*-PhCH=C=C=CHPh) gelingt^[4]. Schlüsselverbindungen sind dabei die Alkinyl(vinyliden)-Komplexe *trans*-[Rh(C≡CR)(=C=CHR)(PiPr₃)₂]⁺, die ausgehend von [Rh(η^3 -CH₂C₆H₅)(PiPr₃)₂] und zwei Äquivalenten HC≡CR (R = Ph, *t*Bu) zugänglich sind und mit CO oder HCl unter C-C-Bindungsbildung reagieren. Uns gelang jetzt mit dem Acetatohodium(I)-Komplex **1**^[5] auch die Trimerisierung eines 1-Alkins, die nicht zu einem Benzol-, sondern selektiv zu einem Hexadienin-Derivat führt.

Die Synthese der für die C-C-Bindungsbildung entscheidenden Zwischenstufe **4** ist in Schema 1 zusammengefaßt. Die Verbindung **2**, die durch Addition von H₂ an **1** entsteht^[6], reagiert zunächst bei -20 °C in Pentan mit HC≡CCO₂Me zu dem Alki-



Schema 1. R = CO₂Me.

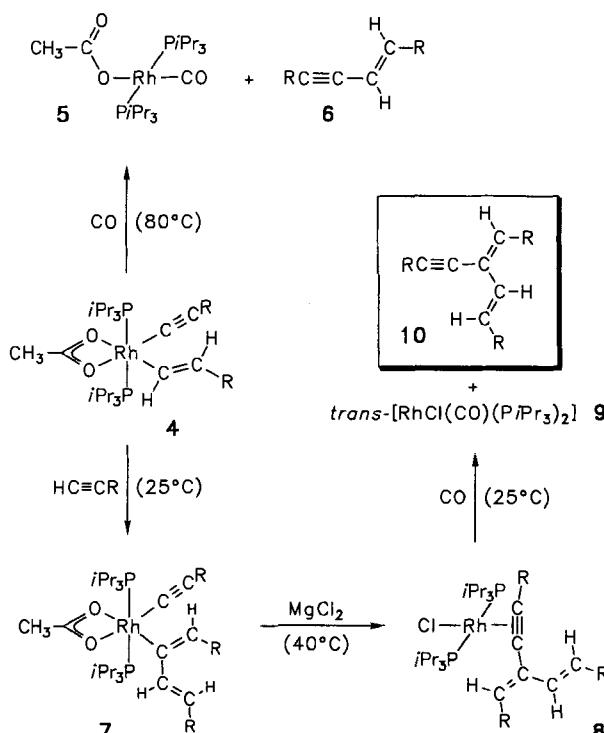
* Prof. Dr. H. Werner, Dr. M. Schäfer, Dr. J. Wolf
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4605

Dr. K. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70506 Stuttgart
Telefax: Int. + 711/689-1562

** Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und der Degussa AG gefördert.

nyl(hydrido)-Komplex **3**, dessen weitere Umsetzung mit einer äquimolaren Menge Propiolsäuremethylester bei Raumtemperatur quantitativ die Alkinyl(vinyl)rhodium(III)-Verbindung **4** liefert. Die *trans*-Stellung der Substituenten an der C=C-Bindung und der Phosphanliganden am Rhodiumatom steht aufgrund der ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopischen Daten außer Zweifel^[7].

Die Verbindung **4** ist thermisch recht stabil und gegenüber CO ziemlich inert. Erst beim Erwärmen auf 80 °C findet in Benzol unter CO-Atmosphäre eine Reaktion statt, die fast quantitativ zu **5**^[6] und dem (*E*)-konfigurierten Butenin **6** (Schema 2)



Schema 2. R = CO₂Me.

führt. Erstaunlicherweise reagiert **4** jedoch mit Propiolsäuremethylester (ebenfalls in Benzol) bereits bei Raumtemperatur. Es entsteht nicht wie bei der Umsetzung mit CO ein Butenin, sondern in 78 % Ausbeute ein farbloser kristalliner Feststoff, der als Derivat von **4** mit einer 2-Butadienyl- an Stelle einer Vinylgruppe anzusehen ist. Abbildung 1 zeigt^[8], daß das Zentralatom in **7** oktaedrisch koordiniert ist und die Phosphanliganden sich in *trans*-Position befinden. Die Atome O1, O3, C4 und C9 liegen in einer Ebene, sind allerdings aufgrund des kleinen Öffnungswinkels des Acetatoliganden O1-Rh-O3 von 58.8(2)° nicht quadratisch um das Rhodiumatom gruppiert. Auffällig ist die unsymmetrische Koordination der CH₃CO₂-Gruppe; dabei ist der Abstand Rh-O3 (2.151(5) Å) vergleichbar mit den Rh-O-Abständen in **1** (2.170(3) und 2.174(3) Å)^[5], der Abstand Rh-O1 (2.260(6) Å) im Vergleich dazu jedoch signifikant verlängert. Die C₄-Einheit ist über C9 an das Metallzentrum gebunden und weist an den beiden C=C-Bindungen (C9-C15 und C10-C11) die thermodynamisch günstigere (*E*)-Konfiguration auf. Die beiden Butadienyl-Hälften sind um die C9-C10-Bindung verdreht, wobei der Torsionswinkel (61.8°) deutlich größer als der im quadratisch-planaren Komplex *trans*-[Rh{ η^1 -(*Z*)-C(=CHPh)CH=CH₂}(CO)(PiPr₃)₂] (46.5°) ist^[9]. Die Bildung von **7** stellen wir uns so vor, daß zuerst unter partieller Öffnung

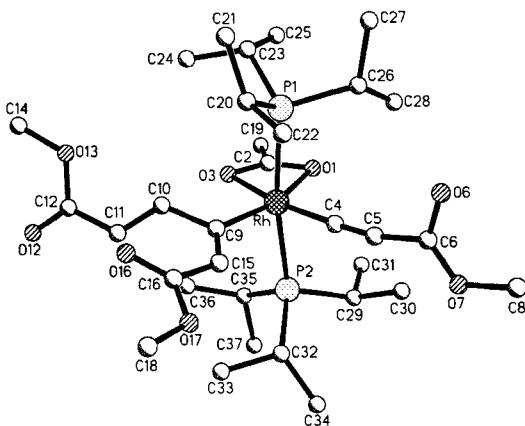


Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh-P1 2.431(3), Rh-P2 2.407(3), Rh-O1 2.260(6), Rh-O3 2.151(5), Rh-C4 1.937(8), Rh-C9 2.015(9), C4-C5 1.195(11), C5-C6 1.46(1), C9-C10 1.48(1), C9-C15 1.35(1), C10-C11 1.32(1), C11-C12 1.43(1), C15-C16 1.43(1), C2-O1 1.25(1), C2-O3 1.27(1); P1-Rh-P2 171.5(1), O1-Rh-C9 159.5(3), O3-Rh-C4 170.0(4), O3-Rh-C9 100.7(3), O1-Rh-O3 58.8(2), O1-Rh-C4 111.4(3), C4-Rh-C9 89.1(4), P1-Rh-O1 90.8(2), P1-Rh-O3 93.3(2), P1-Rh-C4 85.0(3), P1-Rh-C9 90.5(3), P2-Rh-O1 85.7(2), P2-Rh-O3 91.6(2), P2-Rh-C4 89.0(3), P2-Rh-C9 95.5(3), Rh-C4-C5 176.9(7), C4-C5-C6 169.0(9), Rh-C9-C10 109.5(6), Rh-C9-C15 129.5(7), C9-C10-C11 128.9(8), C9-C15-C16 130.0(8), C10-C11-C12 124.8(9), C10-C9-C15 120.9(8), Rh-O1-C2 88.6(6), Rh-O3-C2 93.1(5), O1-C2-O3 119.4(8).

der $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Rh}$ -Chelatbindung ein Molekül $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ addiert wird, danach eine Umlagerung des Alkin- in den isomeren Vinylidenliganden erfolgt und schließlich eine Vinyl-Vinyliden-Kupplung ähnlich wie bei der Reaktion von *trans*-[$\text{Rh}(\text{CH}=\text{CH}_2)(=\text{C}=\text{CHPh})(\text{PiPr}_3)_2$] mit CO ^[19] eintritt.

Der Komplex **7** ist ähnlich wie **4** thermisch stabil, und es findet selbst beim Erwärmen auf 60 °C keine Kupplungsreaktion statt. Die Verknüpfung des Butadienyl- und des Alkinliganden gelingt jedoch problemlos, wenn eine Lösung von **7** in Diethylether mit einem Überschuss an $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und Na_2CO_3 versetzt und 4 h bei 40 °C gerührt wird. Man isoliert in 79 % Ausbeute tiefrote, luftstabile Kristalle, deren spektroskopische Daten zum Teil sehr gut mit denen bekannter Alkinkomplexe des Typs *trans*-[$\text{RhCl}(\text{RC}\equiv\text{CR})(\text{PiPr}_3)_2$]^[10] übereinstimmen. Die Struktur im Kristall belegt (Abb. 2)^[8], daß eine etwas verzerrte quadratisch-planare Koordination vorliegt und die At-

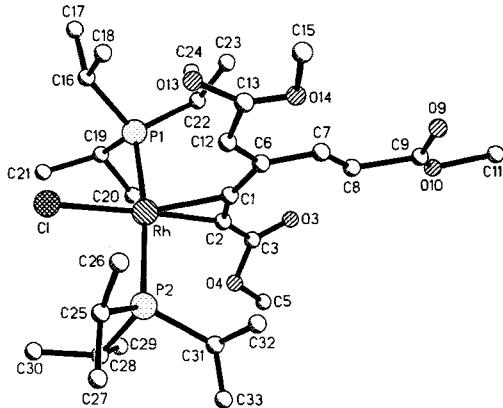


Abb. 2. Struktur von **8** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh-P1 2.371(3), Rh-P2 2.369(3), Rh-Cl 2.337(3), Rh-C1 2.02(1), Rh-C2 2.00(1), C1-C2 1.21(2), C2-C3 1.40(2), C1-C6 1.54(2), C6-C7 1.38(2), C6-C12 1.35(2), C7-C8 1.34(2); P1-Rh-P2 168.9(1), Cl-Rh-C1 149.9(3), Cl-Rh-C2 174.8(3), Cl-Rh-P1 88.5(1), Cl-Rh-P2 86.0(1), P1-Rh-C1 92.6(3), P1-Rh-C2 89.9(3), P2-Rh-C1 96.9(3), P2-Rh-C2 94.6(3), C1-Rh-C2 35.1(5), C1-C2-C3 140.9(12), C2-C1-C6 160.4(10), C1-C6-C7 118.9(13), C1-C6-C12 118.3(11), C7-C6-C12 122.6(13), C6-C7-C8 125.5(15), C7-C8-C9 129.0(15).

me Cl, P1, P2 und C2 sich gemeinsam mit dem Rhodiumatom in einer Ebene befinden. Das C1-Atom der Alkingruppe ist deutlich oberhalb dieser Ebene angeordnet. Trotz der unsymmetrischen Koordination der $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ -Einheit an das Metallzentrum sind die Bindungen Rh-C1 (2.02(1) Å) und Rh-C2 (2.00(1) Å) nahezu gleich lang, was den Komplex **8** von der strukturell ähnlichen Diinrhodium(I)-Verbindung *trans*-[$\text{RhCl}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{PiPr}_3)_2$]^[11] unterscheidet. Bemerkenswert ist, daß der an die Dreifachbindung gebundene Butadienylrest nach wie vor die (*E,E*)-Konfiguration aufweist, d. h. daß während des Verknüpfungsvorgangs keine (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung stattfindet. Im Unterschied zu **7** liegt die C_4 -Einheit in **8** jedoch in der *s-trans*-Anordnung vor. Der Torsionswinkel [C8-C7-C6-C12] von 4.9° und die Diederwinkel zwischen den Ebenen [C1,C2,C3]/[C6,C12,C13] und [C1,C2,C3]/[C7,C8,C9] von 1.4 bzw. 4.7° zeigen, daß das Gerüst des Hexadienin-Liganden coplanar ist. Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung steht senkrecht auf der Ebene [Cl,Rh,P1,P2], wie es aufgrund des Dewar/Chatt/Duncanson-Modells auch zu erwarten ist.

Ähnlich wie der Butenin-Komplex *trans*-[$\text{RhCl}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CCH}=\text{CHPh})(\text{PiPr}_3)_2$]^[4] reagiert auch die Verbindung **8** in Benzol mit CO bei Raumtemperatur, was an der raschen Farbänderung von Tiefrot nach Hellgelb gut zu erkennen ist. Es bilden sich im Molverhältnis 1:1 quantitativ der Carbonylkomplex **9**^[12] und das Hexadienin-Derivat **10**, das analytisch (GC/MS) und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert ist (Tabelle 1). Hervorzuheben ist, daß bei der schrittweisen, Rhod-

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **7**, **8** und **10** (ohne ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten für die Phosphanliganden).

7: IR (C_6H_6): $\tilde{\nu} = 2100$ ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1710, 1683 ($\text{C}=\text{O}$), 1565, 1530 ($\text{C}=\text{C}$ und OCO) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.36$ [d, $J(\text{H},\text{H}) = 15.8$ Hz, $\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$], 6.72 [m, d in $^1\text{H}(^{31}\text{P})$, $J(\text{Rh},\text{H}) = 2.4$ Hz, $\text{RhC}=\text{CHCO}_2\text{Me}$], 6.34 [d, $J(\text{H},\text{H}) = 15.8$ Hz, $\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$], 3.44, 3.38, 3.37 (jeweils s, CO_2CH_3), 1.68 (s, RhO_2CCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 184.32$ [dt, $J(\text{Rh},\text{C}) = 1.2$, $J(\text{P},\text{C}) = 1.2$ Hz, RhO_2CCH_3], 167.04 (s, $\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$), 163.85 [dt, $J(\text{Rh},\text{C}) = 3.5$, $J(\text{P},\text{C}) = 0.7$ Hz, $\text{RhC}=\text{CHCO}_2\text{Me}$], 163.57 [dt, $J(\text{Rh},\text{C}) = 30.6$, $J(\text{P},\text{C}) = 7.8$ Hz, RhC], 153.67 [d, br, $J(\text{Rh},\text{C}) = 1.4$ Hz, $\text{RhC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$], 147.95 (s, br, $\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$), 126.90 [t, br, $J(\text{P},\text{C}) = 2.5$ Hz, $\text{RhC}=\text{CHCO}_2\text{Me}$], 118.26 (s, $\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$), 111.81 [dt, $J(\text{Rh},\text{C}) = 51.4$, $J(\text{P},\text{C}) = 16.8$ Hz, $\text{RhC}\equiv\text{C}$], 100.46 [dt, $J(\text{Rh},\text{C}) = 10.1$, $J(\text{P},\text{C}) = 2.0$ Hz, $\text{RhC}\equiv\text{Cl}$], 51.19, 51.06, 50.61 (jeweils s, CO_2CH_3), 24.81 (s, RhO_2CCH_3); $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 26.28$ [d, $J(\text{Rh},\text{P}) = 93.2$ Hz];
8: IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 1845$ ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1725, 1715, 1700 ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.11$ [d, $J(\text{H},\text{H}) = 16.0$ Hz, $\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$], 8.00 (s, $\text{C}\equiv\text{CC}=\text{CHCO}_2\text{Me}$), 7.40 [d, br, $J(\text{H},\text{H}) = 16.0$ Hz, $\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$], 3.49, 3.37, 3.35 (jeweils s, CO_2CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 166.71$, 166.46 (jeweils s, $\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$), 158.80 (s, br, $\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$), 138.59 (s, $\text{C}\equiv\text{CC}$), 137.01 (s, $\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$), 130.66 (s, $\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me}$), 128.02 (s, $\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$), 93.14 [dt, $J(\text{Rh},\text{C}) = 17.9$, $J(\text{P},\text{C}) = 2.6$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$], 88.21 [d, br, $J(\text{Rh},\text{C}) = 16.5$ Hz, $\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$], 51.70, 51.51, 51.31 (jeweils s, CO_2CH_3); $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 33.63$ [d, $J(\text{Rh},\text{P}) = 110.6$ Hz];
10: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.78$ [d, $J(\text{H},\text{H}) = 15.9$ Hz, $\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$], 6.66 [d, $J(\text{H},\text{H}) = 15.9$ Hz, $\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$], 5.95 (s, $\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me}$), 3.28, 3.20, 3.15 (jeweils s, CO_2CH_3);

dium-vermittelten Trimerisierung von $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ kein cyclisches $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{Me})_3$ -Isomer nachzuweisen ist, wie es bei der Reaktion von $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ mit Propiolsäuremethylester entsteht^[2b]. Lediglich bei der durch $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ katalysierten Oligomerisierung von Ferrocenyl-ethin wird neben den entsprechenden Butenin- und Benzoldervaten auch das mit **10** vergleichbare verzweigte Trimer (*E,E*)- $\text{FcC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{=CHFc})\text{CH}=\text{CHFc}$ [$\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-})$] gebildet, allerdings nur mit einer Ausbeute von 45 %^[13].

Wir untersuchen gegenwärtig, ob eine Freisetzung des Hexadienins **10** aus **8** auch mit Propiolsäuremethylester möglich ist. Falls dies gelingt, so sollte sich bei der Ligandenverdrängungsreaktion mit $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ statt **9** der Alkinyl(hydrido)rhodium-Komplex **3** bilden, der einen Katalysecyclus in Gang setzen könnte. Klein et al.^[14] haben kürzlich gezeigt, daß der Cobaltcluster $[\text{Co}_3(\mu_3-\text{H})(\mu_2-\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_6]$ Phenylacetylen bei 100°C katalytisch zu dem linearen, von **10** stereochemisch verschiedenen Hexadienin $\text{PhC}\equiv\text{CC}(\text{Ph})=\text{CHCH}=\text{CHPh}$ trimerisiert, wobei über die Natur der einzelnen Reaktionsschritte nur Vermutungen geäußert werden konnten. Unseres Wissens ist die Bildung von **10** aus drei 1-Alkinmolekülen das erste Beispiel einer Oligomerisierungsreaktion, deren schrittweiser Verlauf durch die Isolierung mehrerer wichtiger Zwischenstufen weitgehend geklärt ist.

Eingegangen am 2. August 1994 [Z 7201]

Stichworte: Alkintrimerisierung · Dienine · Komplexe mit Kohlenstoffliganden · Rhodiumverbindungen

- [1] W. Reppe, N. von Kutepow, A. Magin, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 717–723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 722–728.
- [2] Siehe beispielsweise: a) L. S. Meriwether, E. C. Colthup, G. W. Kennerly, R. N. Reusch, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 5155–5163; b) L. S. Meriwether, M. F. Leto, E. C. Colthup, G. W. Kennerly, *ibid.* **1962**, *27*, 3930–3941; c) J. P. Collman, J. W. Kang, W. F. Little, M. F. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1298–1303; d) G. M. Whitesides, W. J. Ehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3800–3807; e) C. Hoogzand, W. Hübel in *Organic Synthesis via Metal Carbonyls* (Hrsg.: I. Wender, P. Pino), Wiley, New York, **1968**, Kap. 3; f) D. R. McAlister, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1666–1668; g) N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081–1119; h) D. P. Smith, J. R. Strickler, S. D. Gray, M. A. Bruck, R. S. Holmes, D. E. Wigley, *Organometallics* **1992**, *11*, 1275–1288.
- [3] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525–541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539–555; siehe hierzu auch: H. Bönnemann, *ibid.* **1985**, *97*, 264–279 bzw. **1985**, *24*, 248–263.
- [4] M. Schäfer, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1377–1379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1315–1318.
- [5] H. Werner, M. Schäfer, O. Nürnberg, J. Wolf, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 27–38.
- [6] M. Schäfer, J. Wolf, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 85–91.
- [7] M. Schäfer, Dissertation, Universität Würzburg, **1994**.
- [8] Daten zur Strukturbestimmung: 7: Kristalle aus Methanol/Wasser (3:1), vermessener Kristall: $0.4 \times 0.5 \times 0.25$ mm; monoklin; Raumgruppe P_{2_1}/a , $Z = 4$, $a = 18.442(2)$, $b = 10.448(1)$, $c = 19.148(3)$ Å, $\beta = 91.17(1)^\circ$, $V = 3688.7(4)$ Å 3 ; $\rho_{\text{ber.}} = 1.323$ g cm $^{-3}$; max. $2\theta = 50^\circ$; 5903 gemessene Reflexe; davon 5384 unabhängig, 3525 beobachtet [$F > 3\sigma(F)$]. – 8: Kristalle aus Pentan (-30°C), vermessener Kristall $0.2 \times 0.3 \times 0.15$ mm; triklin; Raumgruppe $\overline{P}1$, $Z = 2$, $a = 12.011(2)$, $b = 14.538(3)$, $c = 10.504(2)$ Å, $\alpha = 91.50(1)$, $\beta = 100.42(1)$, $\gamma = 84.20(1)^\circ$, $V = 1794.6(5)$ Å 3 ; $\rho_{\text{ber.}} = 1.316$ g cm $^{-3}$; max. $2\theta = 45^\circ$; 4705 gemessene Reflexe; davon 4705 unabhängig, 3473 beobachtet [$F > 3\sigma(F)$]. Für 7 und 8: Philips/STOE-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator; Lp- und empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan-Methode); Direkte Methoden (Siemens SHELLXTL PLUS (PC)), Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinstfehlerquadrat-Verfahren; für 7: $R = 0.083$, $R_w = 0.049$; Reflex/Parameter-Verhältnis 15.00; Restelektronendichte +1.02/-1.21 e Å $^{-3}$; für 8: $R = 0.072$, $R_w = 0.055$; Reflex/Parameter-Verhältnis 17.45; Restelektronendichte +0.89/-1.11 e Å $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401093 (7) und 401094 (8) angefordert werden.
- [9] R. Wiedemann, P. Steinert, M. Schäfer, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9864–9865.
- [10] a) H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 327–356; b) H. Werner, M. Baum, D. Schneider, B. Windmüller, *Organometallics* **1994**, *13*, 1089–1097.
- [11] T. Rappert, O. Nürnberg, H. Werner, *Organometallics* **1993**, *12*, 1359–1364.
- [12] C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1828–1834.
- [13] C. U. Pittman, Jr., L. R. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *90*, 203–210.
- [14] H. F. Klein, M. Mager, S. Isringhausen-Bley, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Organometallics* **1992**, *11*, 3174–3175.

Bildung und Struktur neuer Metallo- und Metallapolysulfane $[\text{MS}_y]^+$ ($y = 2–16$)**

Ian Dance*, Keith Fisher und Gary Willett

Die Reaktionen von Liganden mit nackten Metall-Ionen in der Gasphase sind zunehmend besser erforscht und verstanden^[1]. Reaktionen mit Schwefel wurden bisher nur wenig untersucht^[2, 3], obwohl die Bildung von Metallapolysulfan-Ionen aus Ethylen-sulfid bekannt ist^[3, 4]. Bei der Untersuchung der Bildung und Struktur von $[\text{M}_x\text{S}_y]^-$ -Clustern, die durch Laserablation an Metallsulfiden hergestellt wurden (die Sulfide werden durch Bestrahlen mit einem Laser im Vakuum verdampft und die Produkte als dünne Filme abgeschieden)^[5], beobachteten wir die Bildung von Kationen der Zusammensetzung $[\text{MS}_y]^+$, die vermutlich aus elementarem Schwefel, der bei der Laserablation freigesetzt wird, entstehen. Weitere Untersuchungen zeigten, daß die meisten Metall-Ionen M^+ in der Gasphase mit S_8 reagieren und dabei eine Reihe von Polysulfankomplexen des Typs $[\text{MS}_y]^+$ bilden. Wir berichten hier über die Kationen $[\text{MS}_y]^+$ ($y = 6–12$) der ersten Übergangsmetallreihe und stellen Dichtefunktionalberechnungen der Strukturen der wichtigsten Spezies vor.

Die gasförmigen Metall-Ionen M^+ wurden durch Laserablation am Metall selbst (Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn), am Metallocid (Sc) oder am Metallsulfid (Mn, Fe) in der Ionenfalle eines Fourier-Transformations-Ionencyclotron-Resonanz(FTICR)-Massenspektrometers erzeugt. Dabei hielt eine schwefelgefüllte Kapillare einen Schwefelbasisdruck von $2–3 \times 10^{-8}$ mbar aufrecht. Nach 0.1–2 s, während derer die in der Ionenfalle befindlichen Metall-Ionen M^+ durch gegenseitige Stöße relaxierten, wurden alle restlichen Ionen entfernt und dann die Reaktion der thermalisierten Ionen M^+ mit dem Überschuß an S_8 ^[6] bis zu 100 s lang aufgezeichnet. Abbildung 1 zeigt ein entsprechendes Massenspektrum der Mangankomplexe.

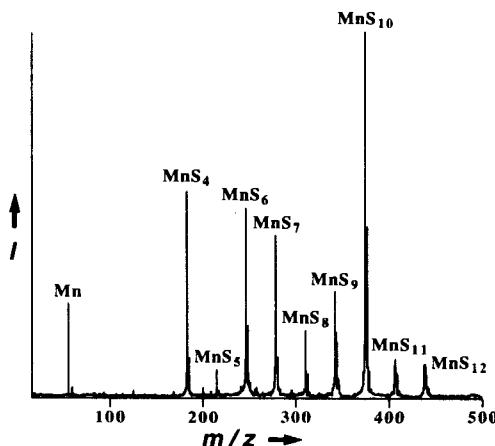


Abb. 1. Massenspektrum der als Produkte der Reaktion zwischen Mn^+ und S_8 bei $2–3 \times 10^{-8}$ mbar entstehenden positiven Ionen. Das Spektrum wurde nach 10 s Reaktionszeit, d. h. nach der vollen Umsetzung von Mn^+ , aufgenommen.

[*] Prof. I. Dance, Dr. K. Fisher, Dr. G. Willett
School of Chemistry, University of New South Wales
Sydney 2052 (Australien)
Telefax: Int. + 61/2/662-2835

[**] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council gefördert. Den Australian Numerical Simulation and Modelling Services danken wir für die großzügige Bereitstellung von Rechnerkapazität.