

Preliminary communication

DARSTELLUNG VON METALLKOMPLEXEN DES THIO- UND SELENO- ACETALDEHYDS SOWIE DIE KRISTALLSTRUKTUR VON $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_3CHSe)P(i-Pr)_3$

H. WERNER*, L. HOFMANN, J. WOLF,

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg
 (B.R.D.)*

und G. MÜLLER

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
 D-8046 Garching (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 25. Oktober 1984)

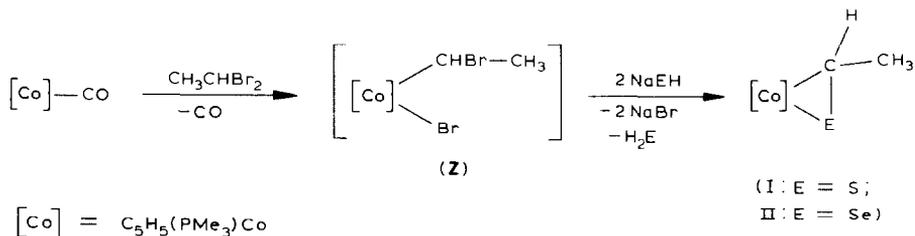
Summary

The compounds $C_5H_5Co(\eta^2-CH_3CHS)PMe_3$ (I) and $C_5H_5Co(\eta^2-CH_3CHSe)PMe_3$ (II) are prepared from $C_5H_5Co(CO)PMe_3$, CH_3CHBr_2 and NaSH or NaSeH, respectively. The synthesis of the corresponding rhodium complexes $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_3CHS)P(i-Pr)_3$ (VI) and $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_3CHSe)P(i-Pr)_3$ (VII) has been achieved through hydrogenation of $C_5H_5Rh(\eta^2-EC=CH_2)P(i-Pr)_3$ (E = S, Se), using $RhCl(PPh_3)_3$ as a catalyst. The crystal structure of VII has been determined.

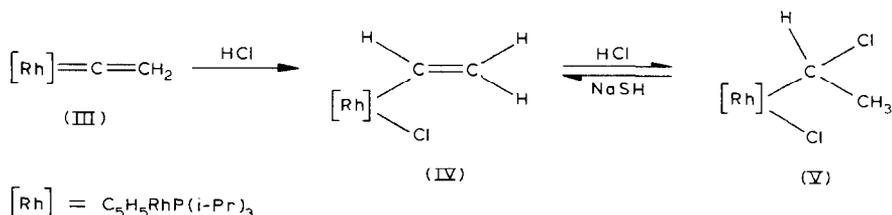
Metallkomplexe der Chalcogenoformaldehyde haben in jüngster Zeit im Zusammenhang mit Modellstudien zur Fischer-Tropsch-Synthese [1] grosses Interesse gefunden. Wir konnten kürzlich zeigen, dass Carbenoid-Verbindungen des Typs $C_5H_5RhCH_2I(PMe_3)_3$ und $C_5Me_5RhCH_2I(CO)I$ sehr gut geeignete Ausgangssubstanzen für die Synthese entsprechender Thio-, Seleno- und Telluroformaldehyd-Rhodiumkomplexe $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_2E)PMe_3$ bzw. $C_5Me_5Rh(\eta^2-CH_2E)CO$ sind und diese auch zum Aufbau von Zweikernverbindungen dienen können [2,3]. Analoge Cobaltkomplexe $C_5H_5Co(\eta^2-CH_2E)PMe_3$ (E = S, Se) sind ebenfalls zugänglich [4].

Anknüpfend an diese Arbeiten ist uns jetzt auch die Darstellung der ersten Metallverbindungen mit CH_3CHS und CH_3CHSe als Liganden gelungen. Diese beiden Moleküle sind ebenso wie CH_2S und CH_2Se äusserst reaktiv und polymerisieren in Abwesenheit eines Reaktionspartners sehr rasch. Sie können in monomerer Form durch Gasphasen-Pyrolysen erhalten und PE-spektroskopisch nachgewiesen werden [5].

Der Syntheseweg für die Cobaltkomplexe I und II ist in Gl. 1 angegeben. Entscheidend für den Erfolg ist, die als Ausgangssubstanz benötigte und offensichtlich sehr labile α -Bromethylcobalt-Verbindung Z in Gegenwart von SH^- bzw. SeH^- zu erzeugen; andernfalls zerfällt die Zwischenstufe bevorzugt unter Carbeneliminierung [6]. Aufgrund dieses Sachverhalts wird auch die relativ mässige Ausbeute an I und II verständlich.



Die Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_3\text{CHE})\text{P}(\text{i-Pr})_3$ (VI, VII) sind auf dem Weg, der zu I und II führt, nicht erhältlich. Es gelingt zwar im Fall des Rhodiums, ausgehend von III [7] durch Reaktion mit HCl zuerst die Vinylverbindung IV und daraus den α -Chlorethyl-Komplex V (der strukturell der in Gl. 1 angegebenen Zwischenstufe Z vergleichbar ist) darzustellen, doch bildet sich bei der Einwirkung von NaSH auf V die Verbindung IV wieder zurück.



Den Zugang zu VI und VII hat eine völlig andere Synthesemethode eröffnet. Die Thio- und Selenoketen-Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-EC}=\text{CH}_2)\text{P}(\text{i-Pr})_3$ (E = S, Se), die aus III durch Addition von Schwefel bzw. Selen an die $\text{Rh}=\text{C}$ -Doppelbindung entstehen [8], reagieren in homogener Phase mit H_2 und $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ als Katalysator zu VI bzw. VII. Bei der Hydrierung des Telluroketen-Komplexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-TeC}=\text{CH}_2)\text{P}(\text{i-Pr})_3$ [8] wird unter Abspaltung von Tellur die

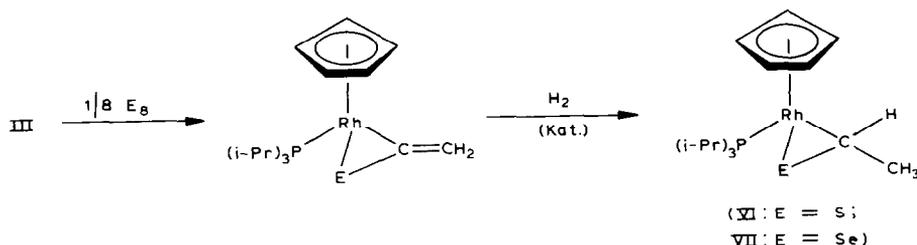
TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE I, II, VI UND VII IN C_6D_6 (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	J(PH)	$\delta(\text{CH})$	J(HH)	J(PH)	$\delta(\text{CH}_3)$	J(HH)	J(PH)	$\delta(\text{PR}_3)$	J(PH)
I	4.65(d)	0.5	3.92(dq)	6.0	7.2	2.20(dd)	6.0	2.4	0.85(d)	9.6
II	4.52(d)	0.4	4.94(dq)	6.2	9.2	2.43(dd)	6.2	2.2	0.80(d)	9.5
VI	5.04(dd) ^a	1.4	4.14(ddq) ^b	5.8	5.8	2.23(dd)	5.8	0.8	1.72(m) ^c	
									1.00(dd) ^d	13.0
									0.98(dd) ^d	13.2
VII	5.07(dd) ^e	1.4	5.28(ddq) ^f	6.2	6.2	2.46(dd)	6.2	0.7	1.78(m) ^c	
									1.02(dd) ^g	12.9
									0.99(dd) ^g	13.1

^aJ(RhH) 0.7 Hz. ^bJ(RhH) 1.5 Hz. ^cSignal von PCH-Protonen. ^dSignale der diastereotopen PCHCH₃-Protonen; J(HH) 7.1 bzw. 7.0 Hz. ^eJ(RhH) 0.6 Hz. ^fJ(RhH) 1.0 Hz. ^gSignale der diastereotopen PCHCH₃-Protonen; J(HH) 7.2 bzw. 6.8 Hz.

Vinyliden-Verbindung III gebildet. Bemerkenswert ist, dass laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (siehe Tab. 1) von I, II ebenso wie von VI, VII jeweils nur ein Diastereomer entsteht. Sowohl der Ringschluss wie auch die Hydrierung erfolgen also streng stereoselektiv, was im Fall der Rhodiumkomplexe möglicherweise auf den Einfluss des sehr sperrigen Triisopropylphosphan-Liganden zurückzuführen ist.



Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von VII ist in Fig. 1 wiedergegeben [9]. Das Rhodiumatom ist ähnlich wie in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-SC}=\text{CH}_2)\text{P}(\text{i-Pr})_3$ [8] pseudotrigonal planar koordiniert; es liegt nur um 0.03 Å ausserhalb der Ebene, die die Mitte des C_5H_5 -Rings, das Phosphoratom und der Mittelpunkt der Se—C(1)-Bindung bilden. Gegenüber dem Thioketen-Komplex wird jedoch ein deutlich längerer Bindungsabstand Rh—C(1) gefunden, was in erster Linie durch die unterschiedliche Hybridisierung des Kohlenstoffatoms im RhEC-Dreiring (E = S

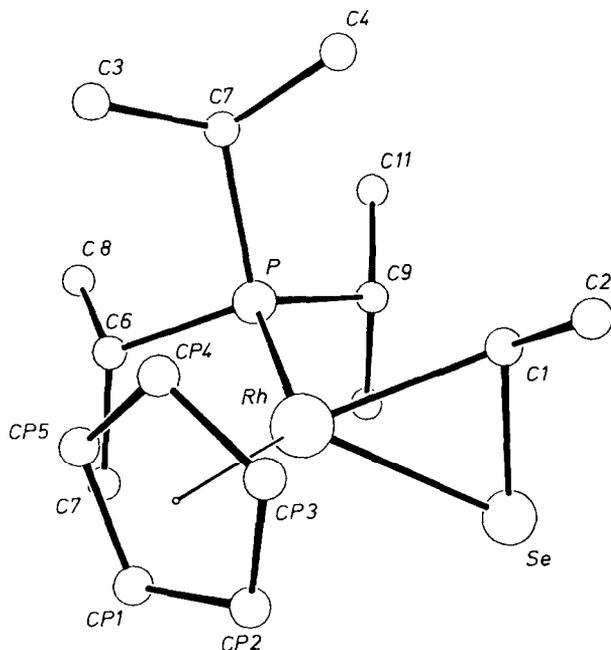
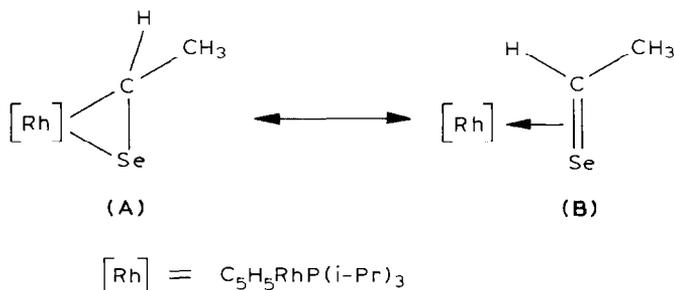


Fig. 1. Struktur von VII im Kristall (die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Rh—Se 2.461(1), Rh—C(1) 2.104(4), Rh—P 2.276(1), Rh—C(C₅H₅) 2.216(5)—2.267(5), Se—C(1) 1.917(5), C(1)—C(2) 1.498(6), Rh—Se—C(1) 55.8(1), Rh—C(1)—Se 75.3(2), Se—Rh—C(1) 48.9(1), Rh—C(1)—C(2) 118.0(3), Se—C(1)—C(2) 119.4(4), P—Rh—Se 98.4(1).

bzw. Se) bedingt ist. Der Abstand C(1)—Se entspricht dem einer Einfachbindung [10], so dass für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse die Grenzformel A wahrscheinlich ein grösseres Gewicht als die Grenzformel B besitzt.



Präparative Vorschriften

Alle Umsetzungen wurden unter nachgereinigtem Stickstoff ausgeführt.

1. *Darstellung der Komplexe C₅H₅Co(η²-CH₃CHE)PMe₃ (I, II).* Eine Lösung von 456 mg (2.0 mmol) C₅H₅Co(CO)PMe₃ in 15 ml THF/MeOH/Et₂O 1/1/1 wird zunächst mit 10.0 mmol NaEH (E = S, Se) und nach Abkühlen auf 0°C tropfenweise mit 274 μl (3.0 mmol) CH₃CHBr₂ versetzt. Nach 1 h Rühren bei 0°C wird auf Raumtemperatur erwärmt, nochmals 30 min gerührt, im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 50 ml Pentan extrahiert. Nach Chromatographie an Al₂O₃ (Woelm, Aktivitätsstufe V) wird die Lösung eingengt und auf -78°C gekühlt. Es bilden sich dunkelbraune, luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 16% (für I) und 18% (für II).

I: Schmp. 45°C (Zers.). (Gef.: C, 45.72; H, 7.06; Co, 22.87; S, 12.19; Mol.-Gew. massenspektr. 260. C₁₀H₁₈CoPS ber.: C, 46.13; H, 6.97; Co, 22.64; S, 12.32%; Mol.-Gew. 260.22).

II: Schmp. 62°C (Zers.). (Gef.: C, 38.86; H, 5.74; Co, 19.23; Se, 25.66; Mol.-Gew. massenspektr. 308. C₁₀H₁₈CoPSe ber.: C, 39.11; H, 5.91; Co, 19.19; Se, 25.71%; Mol.-Gew. 307.13).

2. *Darstellung der Komplexe C₅H₅Rh(η²-CH₃CHE)P(i-Pr)₃ (VI, VII).* Eine Lösung von 0.68 mmol C₅H₅Rh(η²-EC=CH₂)P(i-Pr)₃ (E = S, Se) in 20 ml Benzol wird mit 160 mg (0.17 mmol) RhCl(PPh₃)₃ versetzt und unter geringem H₂-Überdruck 45 min bei 50°C gerührt. Die Lösung wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 30 ml Hexan extrahiert und der Extrakt bei -20°C (für VI) bzw. 25°C (für VII) an Al₂O₃ (Woelm, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird aus Pentan (25°C ... -78°C) umkristallisiert. Rotbraune, kurzzeitig luftstabile Kristalle. Ausbeute 39% (für VI) und 37% (für VII).

VI: Schmp. 90°C (Zers.). (Gef.: C, 49.51; H, 7.59; Rh, 25.85; S, 8.04; Mol.-Gew. massenspektr. 388. C₁₆H₃₀PRhS ber.: C, 49.48; H, 7.79; Rh, 26.50; S, 8.26%; Mol.-Gew. 388.36).

VII: Schmp. 111°C (Zers.). (Gef.: C, 44.41; H, 6.87; Se, 18.15; Mol.-Gew. massenspektr. 436. C₁₆H₃₀PRhSe ber.: C, 44.15; H, 6.95; Se, 18.14%; Mol.-Gew. 435.26).

Dank. Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemein-

schaft, dem Verband der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der DEGUSSA AG, unterstützt. Frau Dr. G. Lange danken wir für die Massenspektren, Herrn C.P. Kneis für NMR-Messungen, Frau U. Neumann und Fr. R. Schedl für die Durchführung von Elementaranalysen, und Frau G. Liebler für geschickte experimentelle Mitarbeit.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 117.
- 2 W. Paul und H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 316; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 396.
- 3 H. Werner und W. Paul, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 58.
- 4 L. Hofmann und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C41.
- 5 H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 492; H. Bock, S. Aygen, P. Rosmus, B. Solouki, E. Weissflog, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 187.
- 6 L. Hofmann, Dissertation Univ. Würzburg 1984; L. Hofmann und H. Werner, Publikation in Vorbereitung.
- 7 J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 414.
- 8 H. Werner, J. Wolf, R. Zolk und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1022; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 981.
- 9 Kristallstrukturdaten von VII: Monoklin, $P2_1/n$, a 8.440(1), b 16.614(2), c 12.962(2) Å, β 92.51(1)°, V 1815.82 Å³, ρ_{ber} 1.592 g/cm³ für $Z = 4$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 29.86 cm⁻¹, $F(000) = 880$. 3195 unabhängige gemessene Reflexe, von denen 596 unbeobachtet ($F_o \leq 4.0 \sigma(F_o)$), Mo-K α , λ 0.71069 Å, ω -scan, $\Delta\omega$ 0.9°, $1 \leq \theta \leq 25^\circ$, T 22°C, empirische Absorptionskorrektur basierend auf ψ scans von 9 Reflexen, Synthes $P2_1$, Lösung durch Schweratommethoden, $R = 0.03$, $R_w = 0.03$, $w = k/\sigma^2(F_o)$, $k = 1.7$ im letzten Zyklus (172 Parameter, Nicht-H-Atome anisotrop, H-Atome (gefunden) konstant, $\Delta\rho_{\text{max.}}(\text{final}) +0.41$, -0.42 e/Å³, SHELX 76). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51060, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 10 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4.Ed., Clarendon Press Oxford 1975.