

Vinyliden-Übergangsmetallkomplexe

III *. Zur Reaktivität der Verbindungen $C_5H_5Rh(=C=CHR)(PPr_3^i)$ gegenüber Diazomethan, Schwefel, Selen und Tellur. Die Erzeugung nicht-stabiler Chalcogenoketene in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls

J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert und H. Werner*

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

(Eingegangen den 30. Juli 1987)

Abstract

The compounds $C_5H_5Rh(=C=CHR)(PPr_3^i)$ (I–III) react with diazomethane in presence of $CuSO_4$ to give the corresponding allene complexes $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_2=C=CHR)(PPr_3^i)$ (IV–VI) at 0 °C. The 1H and ^{13}C NMR data show that the allene ligand is coordinated to the metal via the unsubstituted C=C double bond, and that the substituents L_nRh and R of the un-coordinated double bond are *cis* to each other. Protonation of V (R = CH_3) with HBF_4/NH_4PF_6 produces the methylallyl complex $[C_5H_5Rh(\text{transoid, anti-}\eta^3-CH_2CHCHCH_3)(PPr_3^i)]PF_6$ (VII), whereas treatment of V with CF_3CO_2H and NaI gives the dimethylvinylrhodium compound $C_5H_5Rh(Z-CCH_3=CHCH_3)(PPr_3^i)I$ (IX). Reaction of the starting materials I–III with sulfur, selenium and tellurium leads to the deeply colored, remarkably stable, solid chalcogenoketene complexes $C_5H_5Rh(\eta^2-E=C=CHR)(PPr_3^i)$ (X–XVIII) in good to excellent yields. The molecular structure of X (E = S; R = H) and XIII (E = Se; R = H) has been determined by X-ray diffraction studies. The results confirm that the chalcogenoketenes are linked via the E=C double bond to the metal. Methylation of the compounds X, XIII and XVI (E = S, Se, Te; R = H) by $CF_3SO_3CH_3/NH_4PF_6$ leads to electrophilic addition of the methyl group to chalcogen atom to give the ionic complexes $[C_5H_5Rh(\eta^2-E(CH_3)=C=CH_2)-(PPr_3^i)]PF_6$ (XIX–XXI).

* Für II. Mitteilung siehe Ref. 4.

Zusammenfassung

Die Verbindungen $C_5H_5Rh(=C=CHR)(PPr_3^i)$ (I–III) reagieren mit Diazomethan bei $0^\circ C$ in Gegenwart von $CuSO_4$ zu den entsprechenden Allen-Komplexen $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_2=C=CHR)(PPr_3^i)$ (IV–VI). Die 1H - und ^{13}C -NMR-Daten zeigen, dass der Allen-Ligand über die unsubstituierte $C=C$ -Doppelbindung an das Metall koordiniert ist und die Substituenten L_nRh und R an der nicht-koordinierten Doppelbindung *cis*-ständig sind. Bei der Protonierung von V ($R = CH_3$) mit HBF_4/NH_4PF_6 entsteht der Methylallyl-Komplex $[C_5H_5Rh(\text{transoid, anti-}\eta^3-CH_2CHCHCH_3)(PPr_3^i)]PF_6$ (VII), während sich bei der Umsetzung von V mit CF_3CO_2H und NaI die Dimethylvinyl-Rhodiumverbindung $C_5H_5Rh(Z-CCH_3=CHCH_3)(PPr_3^i)I$ (IX) bildet. Die Einwirkung von Schwefel, Selen und Tellur auf I–III führt in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den Chalcogenoketen-Komplexen $C_5H_5Rh(\eta^2-E=C=CHR)(PPr_3^i)$ (X–XVIII), die tief farbige, erstaunlich stabile Feststoffe darstellen. Die Molekülstruktur von X ($E = S, R = H$) und XIII ($E = Se, R = H$) wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Ergebnisse bestätigen, dass die Chalcogenoketene über die $E=C$ -Doppelbindung an das Metall gebunden sind. Die Methylierung der Verbindungen X, XIII und XVI ($E = S, Se, Te; R = H$) mit $CF_3SO_3CH_3/NH_4PF_6$ führt unter elektrophiler Addition der Methylgruppe am Chalcogenatom zu den ionischen Komplexen $[C_5H_5Rh(\eta^2-E(CH_3)=C=CH_2)(PPr_3^i)]PF_6$ (XIX–XXI).

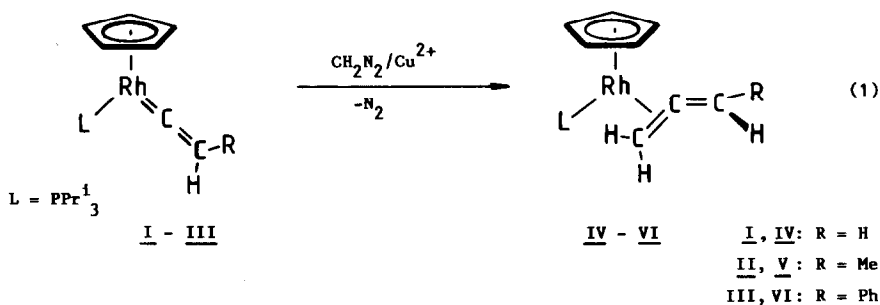
Neben den Carben-Metallkomplexen $L_nM=CRR'$ zählen die mit ihnen verwandten Vinyliden-Metallkomplexe $L_nM=C=CRR'$ zu den bekanntesten Vertretern von Verbindungen mit einer Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung [1]. In einer vorangehenden ausführlichen Studie hatten wir gezeigt, dass Vinylidenrhodium-Komplexe $C_5H_5Rh(=C=CHR)(PPr_3^i)$ in zwei Schritten aus $[RhCl(PPr_3^i)_2]$ zugänglich sind [2,3] und wie auch andere Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $C_5H_5Rh(L)(PPr_3^i)$ (L z.B. CO, C_2H_4, C_2R_2) mit Säuren unter oxidativer Addition reagieren. Aus $C_5H_5Rh(=C=CHR)(PPr_3^i)$ und HX entstehen Vinyl-Komplexe $[C_5H_5Rh(CH=CHR)(PPr_3^i)X]$, wobei für $R = Me$ und Ph die Bildung der *Z*-Isomeren kinetisch begünstigt ist [4].

In Fortführung dieser Arbeiten wollten wir die Frage beantworten, ob auch bei den Reaktionen von $C_5H_5Rh(=C=CHR)(PPr_3^i)$ mit Diazomethan und den Chalcogenen S, Se und Te die $Rh=C$ -Bindung die bevorzugte Angriffsstelle für das Elektrophil ist. Casey und Mitarbeiter hatten schon vor mehreren Jahren gezeigt [5], dass Fischer-Carben-Komplexe $(CO)_5W=C(OMe)R$ mit Diazoalkanen $R'CHN_2$ zu Vinylethern $R'HC=C(OMe)R$ reagieren, d.h. eine Verknüpfung der Carbeneinheit mit dem Methylenfragment stattfindet. H. Fischer et al. synthetisierten aus $(CO)_5W=CRR'$ und Seleno- bzw. Tellurocyanat die Wolframverbindungen $(CO)_5W(E=CRR')$, in denen die in freier Form instabilen Seleno- und Telluroketone $E=CRR'$ ($E = Se, Te$) über das Chalcogenatom an das Metall fixiert sind [6]. Bei einer ähnlichen Verhaltensweise der Komplexe $C_5H_5Rh(=C=CHR)(PPr_3^i)$ gegenüber Schwefel, Selen und Tellur sollten sich Metall-koordinierte Chalcogenoketene bilden, die entweder nur über das Chalcogenatom E oder über eine der beiden Doppelbindungen $E=C$ bzw. $C=C$ an das Metall gebunden sein könnten. Welche dieser Möglichkeiten bevorzugt ist und unter welchen Bedingungen auch

CH₂ addiert werden kann, wird in der vorliegenden Arbeit berichtet. Eine kurze Mitteilung über erste Ergebnisse liegt bereits vor [7].

Reaktionen von C₅H₅Rh(=C=CHR)(PPrⁱ) mit Diazomethan

Die Rhodiumkomplexe C₅H₅Rh(=C=CHR)(PPrⁱ) (I–III) reagieren bei Raumtemperatur in Ether nicht mit CH₂N₂. Dies steht im Einklang mit der Erfahrung, dass Diazoalkane gegenüber neutralen Nucleophilen im allgemeinen inert sind. Eine rasche Umsetzung von I–III mit CH₂N₂ tritt jedoch schon bei 0°C in Gegenwart von Cu²⁺-Ionen ein, die bekanntlich die Spaltung von Diazoalkanen in Carbene und N₂ katalysieren [8]. Die CH₂-Einheit wird an die Rh–C-Bindung addiert, wobei Allen-Rhodiumverbindungen C₅H₅Rh(η²-CH₂=C=CHR)(PPrⁱ) (IV–VI) entstehen (Gl. 1). Hinweise dafür, dass unter den gewählten Bedingungen auch die C=C-Bindung der Rh=C=CHR-Gruppierung von Diazomethan angegriffen wird, ergeben sich auch dann nicht, wenn CH₂N₂ in grösserem Überschuss eingesetzt wird.



Im Gegensatz zur Addition von HX [4] verläuft die CH₂-Addition an die Rh=C-Bindung nicht nur für R = Ph, sondern auch für R = Me streng stereoselektiv. Da wir annehmen, dass eine kinetische Produktkontrolle vorliegt, dürfte den isolierten Produkten V und VI die in Gl. 1 angegebene Z-Konfiguration zukommen. Das E-Isomere von V entsteht bei der durch desaktiviertes Al₂O₃ katalysierten Umlagerung von C₅H₅Rh(CH₃C≡CCH₃)(PPrⁱ), wobei als Zwischenstufe vermutlich ein Dimethylvinylrhodium-Komplekkation auftritt [8]. Sowohl Z- als auch E-C₅H₅Rh(η²-CH₂=C=CHMe)(PPrⁱ) sind bei Raumtemperatur in Benzol-Lösung konfigurationsstabil.

Die Allen-Komplexe IV–VI bilden oxidationsempfindliche gelbe Kristalle (V) bzw. gelbe Öle (IV, VI), die in unpolaren organischen Solvenzien gut löslich sind. Ihre Zusammensetzung ist durch Elementaranalysen, Massenspektren und NMR-Spektren gesichert. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Z- und E-Isomeren von V (siehe Tab.1 und 2 sowie Ref. [8]) unterscheiden sich vor allem in einigen Werten der chemischen Verschiebung, z.B. für das CHCH₃-Proton des Methylallen-Liganden. Die Aussage, dass die H₂C=C- und nicht die C=CHR-Doppelbindung am Metall koordiniert ist, wird durch die drastische Differenz der Rh–C-Kopplungskonstanten der Signale für die H₂C- und CHR-Kohlenstoffatome in den ¹³C-NMR-Spektren von V und VI belegt.

Die Protonierung von V (Z-Isomer) mit HBF₄ in Ether liefert (nach Umfällen mit NH₄PF₆) den gleichen kationischen Methylallyl-Komplex VII (Gl. 2), der auch ausgehend von dem E-Isomer unter gleichen Bedingungen entsteht [8]. Zur Deutung dieses Resultats nehmen wir an, dass das Proton nicht am Metall, sondern an der

Tabelle 1

¹H-NMR-Daten der Komplexe IV–VI in C₆D₆ (100 MHz, 25 °C; δ in ppm, TMS int., J in Hz)

Komplex	δ(C ₅ H ₅)	J(PH)	J(RhH)	δ(=CH ₂)	δ(=CHR)	δ(=CHR)	δ(PCH)	δ(PCHCH ₃)	J(PH)	J(HH)
IV	5.12(dd)	1.1	0.6	2.39(m) [1H] ^a 6.15(m) [1H]	5.44(m) [1H] 6.15(m) [1H]		1.58(m)	1.01(dd) 1.04(dd)	12.8 13.0	7.0 7.0
V	5.14(dd)	1.1	0.6	2.43(m) [1H] ^a	6.34(m)	2.20(ddd) ^b	1.52(m)	0.95(dd) 1.06(dd)	12.7 13.2	6.8 6.8
VI	5.12(dd)	1.1	0.6	2.54(m) [1H] ^a	7.50(m)	7.17(m) 8.46(m)	1.51(m)	0.86(dd) 1.02(dd)	13.0 13.1	7.0 6.9

^a Signal des zweiten Methylenprotons nicht genau lokalisierbar, wird vermutlich von Signalen der Phosphanprotonen verdeckt. ^b ³J(HH) 6.2, ⁵J(HH) 2.0, J(PH) 0.8 Hz.

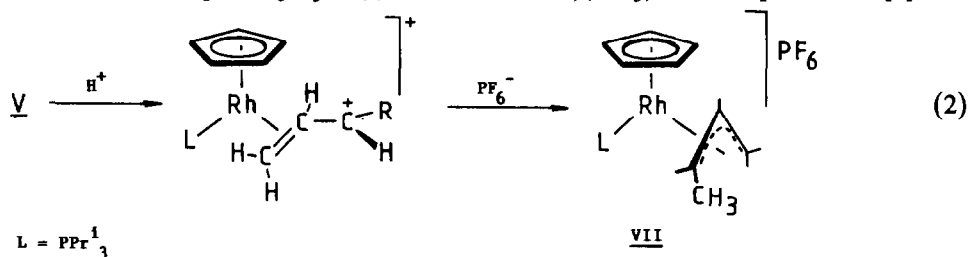
Tabelle 2

¹³C-NMR-Daten der Komplexe IV–VI in C₆D₆ (90 MHz, 25 °C; δ in ppm, TMS int., J in Hz)

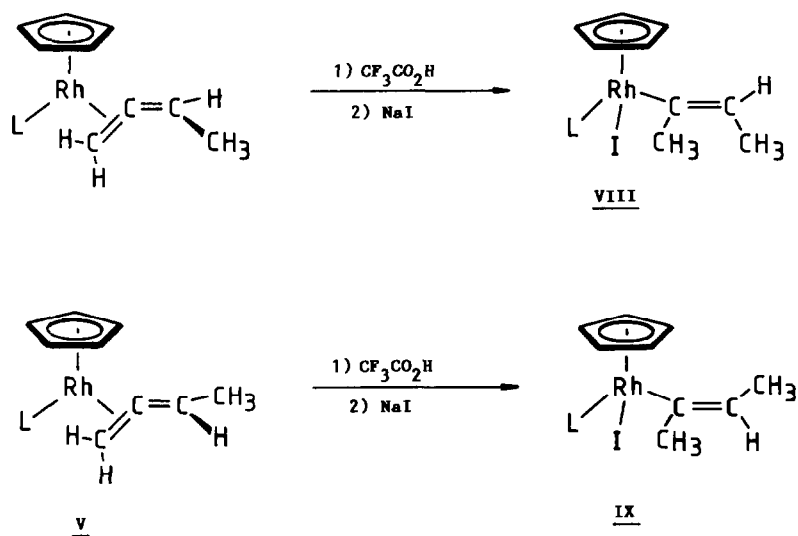
Komplex	δ(C ₅ H ₅)	δ(=CH ₂)	δ(C=C)	δ(=CHR)	δ(R)	δ(PCH)	J(PC)	δ(PCHCH ₃)
IV	86.97(dd) ^a	^b	^c	101.23(s)		25.73(d)	22.1	19.98(s) 20.11(s)
V	86.41(dd) ^a	0.05(dd) ^d	160.90(dd) ^e	105.74(dd) ^f	20.89(d) ^g	25.50(d)	20.6	19.36(s) 20.34(s)
VI	87.66(dd) ^h	0.49(dd) ⁱ	165.21(dd) ^j	115.89(s)	125.11(s) 126.68(s) 127.76(s) 141.49(s)	25.81(d)	21.1	19.27(s) 20.15(s)

^a J(PC) = J(RhC) = 2.9 Hz. ^b Signal von TMS-Signal überlagert. ^c Signal nicht lokalisierbar. ^d J(RhC) 12.5, J(PC) 2.9 Hz. ^e J(RhC) 23.5, J(PC) 5.9 Hz. ^f J(RhC) 2.9, J(PC) 1.4 Hz. ^g J(RhC) 1.5 Hz. ^h J(PC) = J(RhC) = 3.3 Hz. ⁱ J(RhC) 12.2, J(PC) 3.3 Hz. ^j J(RhC) 25.5, J(PC) 5.5 Hz.

nicht-koodinierten C=C-Bindung angreift und sich über die in Gl. 2 gezeigte Zwischenstufe die Verbindung VII mit dem Methylallyl-Liganden in der *anti*-Konfiguration bildet. Die Umsetzung von VII mit LiAlH_4 in THF liefert den *cis*-Buten-2-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CHMe=CHMe})(\text{PPr}_3^i)$ nahezu quantitativ [8].



Im Gegensatz zu den Reaktionen von V und des *E*-Isomers mit HBF_4 , die beide zu VII führen, entstehen bei den entsprechenden Umsetzungen mit einer äquimolaren Menge $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ in Gegenwart von NaI zwei verschiedene Produkte (siehe Schema 1). Sie unterscheiden sich in der Stellung der Methylgruppen an der C=C-Doppelbindung des Vinyliliganden. Während VIII bereits in einer vorhergehenden Arbeit von uns beschrieben wurde [8], ist IX neu und durch Elementaranalyse, Massenspektrum und $^1\text{H-NMR}$ -Daten charakterisiert. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von VIII und IX (für genaue Angaben siehe Exp. Teil) differieren vor allem in den Werten der chemischen Verschiebung für die Protonen des Vinyliliganden. Auffallend ist, dass das Signal der CH_3 -Gruppe am β -C-Atom von VIII im Vergleich mit demjenigen von IX bei tieferem Feld, das des olefinischen Protons dagegen bei höherem Feld auftritt. Die Bildung von VIII und IX bei der Einwirkung von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ auf *Z*- und *E*- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{=C=CHMe})(\text{PPr}_3^i)$ deutet an, dass die gegenüber HBF_4 schwächere Trifluoressigsäure vermutlich am Metall angreift und die nach Zugabe von Iodid erhaltenen Iodo(vinyl)-Komplexe über kationische Hydrido(methylallen)-Zwischenstufen entstehen.

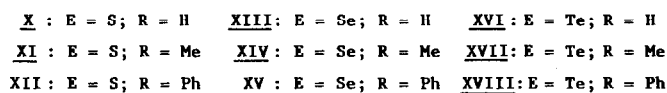
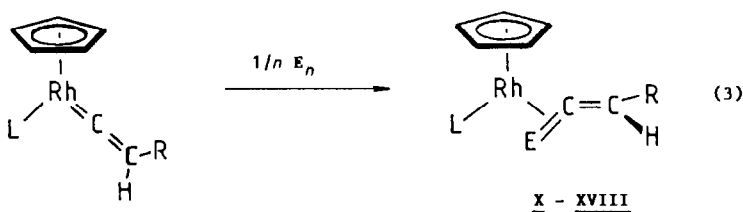


Schema 1

Reaktionen von $C_5H_5Rh(=C=CHR)(PPr_3^1)$ mit Schwefel, Selen und Tellur

Wie bei den Umsetzungen mit Diazomethan findet auch bei den Reaktionen von I–III mit Schwefel, Selen und Tellur eine Addition des Elektrophils an die $Rh=C$ - und nicht an die $C=C$ -Bindung statt. Die eingesetzten Vinyliden-Komplexe verhalten sich also ähnlich wie die von Roper et al. [9] synthetisierte Carbenosmium-Verbindung $[Os(=CH_2)(NO)(PPh_3)_2Cl]$, die mit S, Se und Te zu den entsprechenden Chalcogenoformaldehyd-Komplexen $[Os(\eta^2-E=CH_2)(NO)(PPh_3)_2Cl]$ reagiert.

Gegenüber I–III nimmt die Reaktivität der Chalcogene mit steigender Atommasse stark ab. Während die Umsetzungen mit S_8 und rotem Selen in Benzol bei Raumtemperatur nach 5 bzw. 45 min beendet sind, müssen die Reaktionsgemische bei Verwendung von grauem Selen und von Tellur für einen vollständigen Umsatz 16 h auf $70^\circ C$ erwärmt werden. Bei Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf I–III tritt sehr rasch Zersetzung ein.



Die in Ausbeuten von 50–90% isolierten Chalcogenoketen-Komplexe X–XVIII sind tiefgefärbige, in den meisten organischen Solvenzien gut lösliche Feststoffe, deren Stabilität angesichts der sonst notorischen Labilität von Verbindungen des Typs $E=C=CHR$ ($E = S, Se, Te$) äusserst bemerkenswert ist. Während die Thio- und Selenoketen-Komplexe X–XV an Luft selbst über Stunden gelagert werden können, sind die analogen Vertreter mit $E = Te$ oxidationsempfindlich. Benzol-Lösungen von XVI zersetzen sich bereits bei Raumtemperatur unter Umkehrung der Bildungsreaktion langsam zu I und Tellur; weitere Produkte sind nicht nachweisbar. Eine vergleichbare Umwandlung, allerdings nicht eines komplexierten Telluro-, sondern eines Thioketens, in einen Vinyliden-Liganden stellten kürzlich Umland und Behrens [10] bei einem zweikernigen Eisenkomplex fest. In diesem Fall ist die Abspaltung des Chalcogens allerdings irreversibel.

Die 1H -NMR-Daten der Verbindungen X–XVIII sind in Tab. 3 zusammengestellt. Auffallend ist, dass die für das AB-Spinsystem der CH_2 -Protonen der unsubstituierten Chalcogenoketen-Liganden zu erwartende Aufspaltung nur im Spektrum von XVI ($E = Te$) beobachtet wird. Für X ($E = S$) resultiert ein AX-Muster, wobei die zwei Signale durch zusätzliche PH-Kopplung zu Dubletts-von-Dubletts aufgespalten sind. Das Spektrum von XIII ($E = Se$) zeigt lediglich ein Signal für die

CH₂-Protonen, so dass hier der Grenzfall eines A₂-Systems vorliegt. In fast allen Spektren (mit Ausnahme von XIV und XVI) erscheinen zwei Signale für die Protonen der diastereotopen Methylgruppen des Triisopropylphosphan-Liganden, was mit der Chiralität der Moleküle übereinstimmt.

Die Molekülstruktur der Komplexe X und XIII

Die in der Überschrift genannten Verbindungen kristallisieren isomorph; ihre Molekülstruktur ist in Fig. 1 angegeben. Sowohl in X als auch in XIII liegt eine Fehlordnung des Chalcogenoketen-Liganden vor, wobei die Atomlagen im Verhältnis von etwa 87/13 besetzt sind. Wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, können die Atome C(1) und E bzw. C(1*) und E* der beiden Enantiomere durch eine Drehung um 180° ineinander umgewandelt werden. Die Atome C(2) und C(2*) liegen dabei jeweils über der von Rh, C(1) und E sowie Rh, C(1*) und E* gebildeten Ebene.

Die Positionen der mit 0.13 gewichteten, fehlgeordneten Atome E*, C(1*) und C(2*) waren nur recht ungenau zu ermitteln, da allein die Atomparameter von Se* (isotrop) und S* (anisotrop), nicht jedoch die von C(1*) und C(2*) verfeinert werden konnten. Die am Keten befindlichen Wasserstoffatome H(2A) und H(2B) wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und blieben unverfeinert.

Die Ebenen, die von Rh, P und dem Schwerpunkt des Cyclopentadienylrings (M) aufgespannt werden, schneiden die C(1)-S- bzw. C(1)-Se-Bindung in der Mitte. C(2) liegt in Verbindung X 8(2) pm, in XIII 15(2) pm über der Ebene durch Rh-E-C(1), die mit der Ebene durch M, Rh und P einen Winkel von 86.7° (X) bzw. 89.5° (XIII) einschliesst.

Die C=C-Abstände (siehe Tab. 4) im Thioketen- und Selenoketen-Liganden entsprechen mit 131(3) und 138(2) pm in etwa einer normalen Doppelbindung. Wesentlich länger als eine C=S- bzw. C=Se-Doppelbindung sind die C(1)-E-Abstände [11]. Mit 169(3) und 180.5(13) pm liegen sie zwischen der Summe der Kovalenzradien dieser Elemente für Einfach- (C-S 181, C-Se 194 pm) und Doppelbindungen (C=S 161, C=Se 174 pm) [12]. Ähnliche C-S- und C-Se-Abstände findet man auch in anderen Verbindungen, in denen ein C=S- bzw. C=Se-Doppelbindungssystem an ein Komplexfragment gebunden ist. So beträgt die C-S-Bindungslänge im Thioketen-Komplex C₅H₅Co(η²-S=C=CCMe₂[CH₂]₃CMe₂)(PMe₃) 169.5(7) pm [13] und der C-Se-Abstand in [1,2-C₆H₄(CH₂PPh₂)₂]Pd(η²-CSSe) 180(2) pm [14].

Mit der Verlängerung des C=E-Abstandes geht eine Abnahme des E-C-C-Winkels des Chalcogenoketens von ideal 180° auf Werte von 138(2)° in X und 141.1(11)° in XIII einher. In den Verbindungen C₅H₅Co(η²-S=C=CCMe₂[CH₂]₃-CMe₂)(PMe₃) [13] und (C₅H₅)₂V(η²-O=C=CPh₂) [15] sind die entsprechenden Winkel 138.6(6) und 135.9(5)°. Die Tatsache, dass die C-C-C-Winkel in entsprechenden Allen-Komplexen mit 142–158° deutlich grösser sind [16], deutet an, dass in den Verbindungen X und XIII eine starke Metall-Ligand-Rückbindung zum Chalcogenoketen vorliegt.

Die Cyclopentadienylringe in X und XIII sind annähernd planar. Die Rh-C-Abstände differieren um maximal 6 pm und spiegeln den unterschiedlichen *trans*-Einfluss der restlichen Liganden wider. Die kürzesten Abstände findet man in *trans*-Position zu Schwefel (220(2) pm) und Selen (217(2) pm), während die

Tabelle 3

¹H-NMR-Daten der Komplexe X–XVIII in C₆D₆ (100 MHz, 25 °C; δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	δ(C ₅ H ₅)	J(PH)	J(RhH)	δ(CHR)	J(HH)	J(PH)	δ(CHR)	δ(PCH)	δ(PCHCH ₃)	J(PH)	J(HH)
X	5.10(dd)	1.4	0.6	5.55(dd)	2.7	1.1		1.92(m)	1.00(dd)	13.3	7.0
XI	5.10(dd)	1.4	0.6	5.81(dd) 5.86(dq)	2.7	1.0	2.16(d) ^a	1.94(m)	1.04(dd) 0.96(dd)	13.4	7.1
XII	5.10(dd)	1.5	0.6	^b	6.6	1.3	7.18(m) 8.11(m)	1.96(m)	1.04(dd) 0.88(dd)	13.4	7.4
XIII	5.09(dd)	1.5	0.6	5.79(d) [2H]		1.1		2.02(m)	1.01(dd) 1.04(dd)	13.6	7.1
XIV	5.10(dd)	1.0	0.4	5.77(dq)	6.2	0.6	2.23(d) ^c	2.04(m)	1.05(dd) 1.04(dd) ^d	13.4	7.2
XV	5.10(dd)	1.6	0.6	^b			7.15(m) 7.98(m)	2.06(m)	0.90(dd) 1.03(dd)	13.5	7.2
XVI	5.12(dd)	1.5	0.6	5.51(d) 5.68(dd)	4.4	1.2		2.12(m)	1.03(dd) ^d	13.6	7.1
XVII	5.13(dd)	1.6	0.6	5.56(ddq) ^e	6.0	0.7	2.47(dd) ^f	2.12(m)	1.01(dd)	13.1	7.1
XVIII	5.08(dd)	1.4	0.5	^b			7.03(m) 7.66(m)	2.06(m)	1.04(dd) 0.94(dd)	13.6	7.1
									0.99(dd)	13.0	7.0
										13.3	7.2

^a J(HH) 6.6 Hz. ^b Signal nicht genau lokalisierbar, vermutlich von Signalen der Phenylprotonen verdeckt. ^c J(HH) 6.2 Hz. ^d Nur ein Signal für die Protonen der diastereotopen Methylgruppen zu beobachten; wahrscheinlich ist diastereotope Verschiebung zu gering, um noch aufgelöst werden zu können. ^e J(RhH) 1.4 Hz. ^f J(HH) 6.0, J(PH) 0.8 Hz.

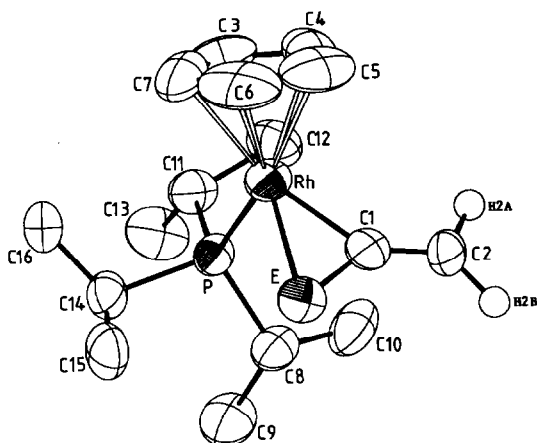


Fig. 1. Molekülstruktur von X (E = S) und XIII (E = Se). Ausser an C(2) sind die Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Tabelle 4

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (Grad) von X (E = S) und XIII (E = Se) (M = Schwerpunkt des C₅H₅-Rings; C(1)E* = Mittelpunkt des C(1)-E-Vektors)

	X	XIII		X	XIII
Rh-E	238.0(3)	248.9(1)	Rh-C(1)-C(2)	141(2)	135.9(11)
Rh-P	228.6(2)	228.7(3)	Rh-C(1)-E	81.1(9)	82.3(5)
Rh-C(1)	196(2)	197.4(14)	Rh-E-C(1)	54.3(8)	51.8(4)
E-C(1)	169(3)	180.5(13)	E-C(1)-C(2)	138(2)	141.1(11)
C(1)-C(2)	131(3)	138(2)	H(2A)-C(2)-C(1)	117	116
C(2)-H(2A)	110	123	H(2B)-C(2)-C(1)	134	119
C(2)-H(2B)	114	118	H(2A)-C(2)-H(2B)	106	125
Rh-C(3)	220(2)	217(2)	M-Rh-P	131.8	131.1
Rh-C(4)	219(2)	220(2)	M-Rh-C(1)E*	134.1	135.0
Rh-C(5)	222(1)	222(2)	M-Rh-C(1)	127.9	129.0
Rh-C(6)	226(2)	221(2)	M-Rh-E	132.1	132.1
Rh-C(7)	225(1)	223(2)	P-Rh-C(1)	95.1(7)	93.7(4)
Rh-M	189.7	188.0	P-Rh-E	92.7(1)	93.5(1)
P-C(8)	185.2(10)	186.8(12)	P-Rh-C(1)E*	94.1	93.8
P-C(11)	185.1(10)	187.1(12)	Rh-P-C(8)	116.0(3)	116.4(4)
P-C(14)	187.0(11)	184.1(11)	Rh-P-C(11)	112.3(3)	111.4(4)
			Rh-P-C(14)	112.9(3)	113.9(4)
			C(8)-P-C(11)	109.5(4)	108.5(5)
			C(8)-P-C(14)	103.6(5)	103.6(5)
			C(11)-P-C(14)	101.2(5)	101.9(5)
				X	XIII
		<i>Interplanarwinkel</i>			
		Rh-E-C(1):	C(3)-C(7)	134.4	134.1
		Rh-E-C(1):	E-C(1)-C(2)	174.8	170.1
		Rh-E-C(1):	Rh-C(1)-C(2)	174.6	171.1
		Rh-C(1)-C(2):	E-C(1)-C(2)	171.9	165.8
		Rh-E-C(1):	M-Rh-P	86.7	89.5
		M-Rh-C(1)E*:	M-Rh-P	0.4	1.3

Tabelle 5

¹H-NMR-Daten der Komplexe XIX–XXI in CD₃NO₂ (100 MHz, 25 °C; δ in ppm, TMS int., J in Hz)

Komplex	δ(C ₃ H ₅)	J(PH)	J(RhH)	δ(=CH ₂)	J(HH)	J(PH)	δ(ECH ₃)	δ(PCH)	δ(PCHCH ₃)	J(PH)	J(HH)
XIX	5.74(dd)	1.2	0.6	6.26(dd)	4.9	2.0	2.42(d) ^a	2.19(m)	1.27(dd)	14.5	7.0
				6.65(dd)	4.9	2.3		1.32(dd)	14.5	7.0	
XX	5.73(dd)	1.2	0.6	6.24(dd)	6.2	1.8	2.23(s)	2.20(m)	1.28(dd)	14.5	7.0
				6.55(dd)	6.2	2.1		1.32(dd)	14.5	7.0	
XXI	5.73(dd)	1.1	0.6	6.29(d)	7.8	1.8	1.86(s)	2.16(m)	1.26(dd)	14.5	7.2
				6.53(dd)	7.8	1.8		1.32(dd)	14.5	6.9	

^a J(RhH) 1.2 Hz.

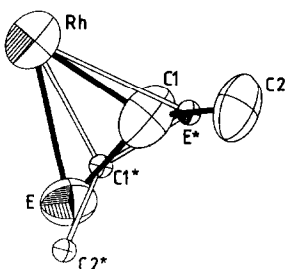
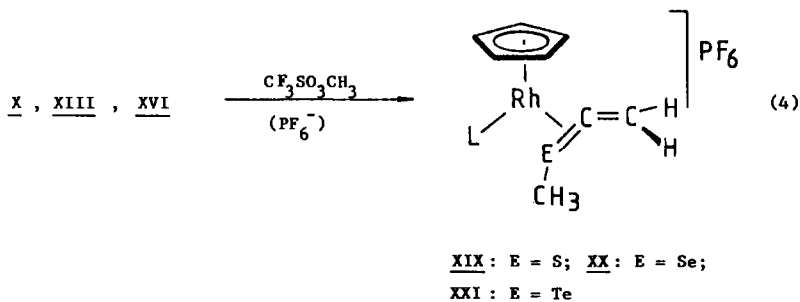


Fig. 2. Fehlordnung im Chalcogenoketen-Ligand von X und XIII.

Bindungslängen in *trans*-Stellung zu C(1) mit 225(1) und 223(2) pm um 5 bis 6 pm länger sind.

Methylierung der Komplexe $C_5H_5Rh(\eta^2-E=C=CH_2)(PPr_3^i)$

Die nach Gl. 3 hergestellten Chalcogenoketen-Komplexe enthalten wie die schon früher von uns beschriebenen Verbindungen $C_5H_5Rh(\eta^2-E=CH_2)(PMe_3)$ [17] ein zweibindiges Chalcogenatom in einem RhEC-Dreiring und sollten daher einer elektrophilen Addition zugänglich sein. Tatsächlich reagieren die exemplarisch ausgewählten Komplexe X, XIII und XVI bereits bei Raumtemperatur in Ether mit HBF_4 oder CF_3CO_2H , doch scheiterten alle Versuche, ein definiertes Protonierungsprodukt zu isolieren. Mit $CF_3SO_3CH_3$ findet dagegen eine eindeutige Reaktion statt, die in Ether zur Bildung öligler Niederschläge führt, die mit NH_4PF_6 in orangegelbe (E = S) bzw. ockerfarbene (E = Se, Te), kurzzeitig luftstabile Feststoffe XIX–XXI umgefällt werden können. Die in Gl. 4 angegebene Zusammensetzung ist durch Elementaranalysen und Leitfähigkeitsmessungen gesichert.



In Tab. 5 sind die 1H -NMR-Daten der Komplexe XIX–XXI zusammengefasst. Die Methylenprotonen der $C=CH_2$ -Gruppierung ergeben erwartungsgemäss im Bereich von δ 6.2 bis 6.6 ein AB-Spektrum, dessen Feinaufspaltung durch zusätzliche PH-Kopplung zustande kommt. Dass die durch die Methylierung eingeführte CH_3 -Gruppe am Chalcogenatom und nicht am Metall gebunden ist, wird durch die beachtliche Hochfeldverschiebung des Signals der CH_3 -Protonen und durch die sehr kleine RhH-Kopplungskonstante (für E = S 1.2 Hz, für E = Se und Te < 0.3 Hz) belegt. Das 1H -NMR-Spektrum der Verbindung $C_5H_5Rh(CH_3)_2(PPr_3^i)$ zeigt im Vergleich dazu für das Signal der beiden Methylgruppen eine RhH-Kopplung von 2.7 Hz [18].

Schlussbemerkung

Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen, dass die Vinyliden-Komplexe I–III auch mit anderen Elektrophilen als HX [4] unter Addition an die Rh=C- und nicht an die C=C-Bindung reagieren. Mit CH₂ als Elektrophil entstehen Allen-Komplexe, während mit S, Se und Te entsprechende Koordinationsverbindungen mit Chalcogenoketenen als Liganden gebildet werden.

Freies Thioketen CH₂=C=S und freies Selenoketen CH₂=C=Se sind äusserst reaktive, in Lösung nur in situ [19] und in der Gasphase nur unter extremen Bedingungen erhältliche Moleküle [20], über deren Strukturdaten keine genauen Angaben vorliegen. Telluroketen ist unbekannt. X, XIII und XVI sind unseres Wissens die ersten Übergangsmetallkomplexe, in denen die unsubstituierten Chalcogenoketene CH₂=C=E in der Koordinationssphäre eines Metalls fixiert sind. Über entsprechende Verbindungen mit substituierten Thioketenen als Liganden ist in den letzten Jahren von mehreren Arbeitsgruppen berichtet worden. So beschrieben Stone und Mitarbeiter [21] Iridium(I)- und Platin(0)-Komplexe mit η²-gebundenem Bis(trifluormethyl)thioketen, die sie ausgehend von heterocyclischen, CF₃-substituierten Schwefelverbindungen erhielten. Behrens et al. setzten 1,1,3,3-Tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan und Di-*t*-butylthioketen mit zahlreichen Metallcarbonylen um und isolierten sowohl ein- als auch mehrkernige Produkte [22]. In diesen ist das Thioketen entweder nur über den Schwefel, über die C=S-Bindung oder als Brücke zwischen zwei Metallatomen koordiniert. In unserem Arbeitskreis [13] gelang ausgehend von C₅H₅Co(PMe₃)₂ bzw. C₅H₅Rh(C₂H₄)(PMe₃) und 1,1,3,3-Tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan die Synthese der Verbindungen C₅H₅M(η²-S=C=CCMe₂[CH₂]₃CMe₂)(PMe₃) (M = Co, Rh), die den oben beschriebenen Komplexen X–XII strukturell an die Seite zu stellen sind. Das bemerkenswerteste Resultat der jetzt vorliegenden Studie ist, wie einfach ein Schwefel-, Selen- oder Telluratom an die Rh=C-Bindung der Verbindungen I–III addiert werden kann, was nach MO-Rechnungen von Kostić und Fenske für Systeme der Zusammensetzung [C₅H₅M(=C=CH₂)L₂]ⁿ⁺ (n = 0 oder 1) [23] nicht unbedingt zu erwarten war.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (Argon) und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Vinyliden-Komplexe I–III erfolgte nach Literaturangabe [3]. Schmelzpunkte durch DTA. Leitfähigkeitswerte in Nitromethan.

Darstellung der Komplexe C₅H₅Rh(η²-CH₂=C=CHR)(PPr₃ⁱ) (IV–VI)

Eine Lösung von 0.50 mmol I, II oder III in 5 ml Ether wird zunächst mit 16 mg (0.10 mmol) wasserfreiem CuSO₄, danach mit 10 ml (10.0 mmol) einer Lösung von CH₂N₂ in Ether versetzt und bei 0°C bis zur Beendigung der Gasentwicklung (ca. 45 min) gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert und der Extrakt im Vakuum zur Trockne gebracht. Das dunkle Rohprodukt wird in 2–3 ml Hexan gelöst und die Lösung über Al₂O₃ (Woelm, neutral, Aktiv.stufe V, Füllhöhe der Säule 10 cm) chromatographiert. Nach Abziehen des Solvens erhält man gelbe, oxidationsempfindliche Öle, von denen das der

Zusammensetzung V durch Umkristallisation aus Pentan bei -78°C in einen gelben Feststoff umgewandelt wird.

IV: Ausbeute 120 mg (65%). MS: m/e (I_r) 368 (10; M^+), 328 (100; $M^+ - \text{C}_3\text{H}_4$), 168 (27; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$), 103 (3; Rh^+). (Gef.: C, 55.72; H, 8.18; Rh, 27.70. $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{PRh}$ ber.: C, 55.44; H, 8.21; Rh, 27.94%).

V: Ausbeute 102 mg (53%); Smp. 144°C (Zers.). MS: m/e (I_r) 382 (11; M^+), 328 (100; $M^+ - \text{C}_4\text{H}_6$), 168 (32; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$), 103 (5; Rh^+), 54 (12; C_4H_6^+). (Gef.: C, 55.95; H, 8.37; Rh, 26.98. $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{PRh}$ ber.: C, 56.55; H, 8.44; Rh, 26.91%).

VI: Ausbeute 162 mg (73%). MS: m/e (I_r) 444 (8; M^+), 328 (100; $M^+ - \text{C}_3\text{H}_3\text{Ph}$), 168 (16; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$), 116 (14; $\text{C}_3\text{H}_3\text{Ph}^+$), 103 (2; Rh^+). (Gef.: C, 62.19; H, 8.04; Rh, 22.90. $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{PRh}$ ber.: C, 62.16; H, 7.71; Rh, 23.16%).

Umsetzung von V mit HBF_4

Eine Lösung von 125 mg (0.33 mmol) V in 5 ml Ether wird bei Raumtemperatur solange mit einer 50% Lösung von HBF_4 in Ether versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen, getrocknet und in 3 ml einer gesättigten Lösung von NH_4PF_6 in Methanol gelöst. Nach 15 min Rühren wird der gebildete gelbe Feststoff abfiltriert, nacheinander mit Methanol und Ether gewaschen und aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Die Charakterisierung als $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{transoid}, \text{anti-}\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCHCH}_3)(\text{PPr}_3^i)]\text{PF}_6$ (VII) erfolgte durch Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit dem einer authentischen Probe [8]. Ausbeute 160 mg (90%).

Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{Z-CCH}_3=\text{CHCH}_3)(\text{PPr}_3^i)\text{I}$ (IX)

Eine Lösung von 110 mg (0.29 mmol) V in 10 ml Aceton wird zunächst mit 90 mg (0.60 mmol) NaI und danach bei -78°C mit 34 mg (0.30 mmol) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt. Die Lösung wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Der Pentanextrakt wird filtriert und das Filtrat im Vakuum auf ca. 5 ml eingengt. Beim Abkühlen auf -78°C entstehen rotbraune Kristalle, die abfiltriert, mit kaltem Pentan (0°C) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 79 mg (54%); Smp. 85°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(=\text{CHCH}_3)$ 5.81(m); $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.20(dd), $J(\text{PH})$ 1.8, $J(\text{RhH})$ 0.5 Hz; $\delta(\text{CCH}_3=)$ 3.11(s,br); $\delta(\text{PCH})$ 2.59(m); $\delta(=\text{CHCH}_3)$ 1.46(d), $J(\text{HH})$ 6.6 Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.14(dd), $J(\text{PH})$ 12.9, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz und 1.02(dd), $J(\text{PH})$ 12.0, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz. MS: m/e (I_r) 510 (0.3; M^+), 382 (2; $M^+ - \text{HI}$), 328 (13; $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PPr}_3^i)\text{Rh}^+$), 295 (1; $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhI}^+$), 168 (8; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$). (Gef.: C, 42.09; H, 6.42; Rh, 19.90. $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{IPRh}$ ber.: C, 42.37; H, 6.52; Rh, 20.17%).

Darstellung der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-S=C=CHR})(\text{PPr}_3^i)$ (X–XII)

Eine Lösung von 0.60 mmol I, II oder III in 10 ml Benzol wird portionsweise innerhalb von 5 min mit 20 mg (0.62 mmol) Schwefelpulver versetzt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Pentan extrahiert und der Pentanextrakt im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 5 ml Hexan/Ether (10/1) gelöst und die Lösung über Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktiv.stufe V, Füllhöhe der Säule 10 cm) chromatographiert. Das Eluat wird im Vakuum eingedampft und der verbleibende Feststoff aus Pentan (-78°C) umkristallisiert. Man erhält rote, kurzzeitig luftstabile Kristalle.

Tabelle 6

Atomparameter von X (Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert: $T = \exp[-1/4 (h^2 a^{*2} B_{11} + k^2 b^{*2} B_{22} + l^2 c^{*2} B_{33} + 2hka^* b^* B_{12} + 2hla^* c^* B_{13} + 2klb^* c^* B_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm^2 , bezüglich S^* , $C(1^*)$, $C(2^*)$ vgl. Fig. 2)

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Rh	0.02493(9)	-0.17089(4)	0.12150(6)	4.48(4)	3.16(3)	6.06(4)	-0.38(3)	-0.67(3)	0.30(3)
S	-0.1070(4)	-0.1647(2)	-0.0523(2)	5.4(2)	3.9(1)	4.0(1)	0.1(1)	-0.4(1)	0.8(1)
P	-0.0333(3)	-0.3050(1)	0.1453(2)	3.3(1)	2.8(1)	5.2(1)	-0.1(1)	-0.2(1)	0.5(1)
C(1)	-0.1780(21)	-0.1390(11)	0.0706(23)	5.0(12)	1.6(6)	7.4(9)	0.0(8)	-1.4(10)	-0.3(5)
C(2)	-0.3023(19)	-0.1074(11)	0.1079(20)	4.1(11)	3.5(7)	8.2(10)	0.9(7)	-0.7(9)	-1.1(6)
C(3)	0.2010(16)	-0.1563(8)	0.2519(11)	5.8(7)	7.2(8)	6.2(6)	-3.4(7)	-1.8(6)	1.1(6)
C(4)	0.0949(15)	-0.0899(10)	0.2567(13)	5.4(7)	7.5(8)	9.7(9)	-1.7(7)	1.1(7)	-4.3(7)
C(5)	0.1065(21)	-0.0475(7)	0.1675(15)	10.6(12)	3.4(6)	10.6(10)	-2.5(7)	-5.1(10)	1.5(6)
C(6)	0.2130(21)	-0.0798(14)	0.1021(13)	8.2(10)	11.3(13)	8.7(9)	-7.2(10)	2.0(8)	-2.0(9)
C(7)	0.2718(15)	-0.1473(8)	0.1573(17)	4.7(7)	4.1(6)	13.4(12)	-0.4(5)	-2.4(8)	-0.9(7)
C(8)	-0.2293(11)	-0.3348(6)	0.1069(8)	4.1(5)	3.5(4)	6.2(5)	-0.5(4)	-0.6(4)	0.7(4)
C(9)	-0.2603(13)	-0.4236(7)	0.0737(11)	5.5(6)	4.4(5)	9.6(7)	-1.3(5)	-0.3(6)	0.5(5)
C(10)	-0.3422(12)	-0.3093(7)	0.1941(11)	3.5(5)	5.7(6)	10.7(8)	-0.3(5)	-0.3(6)	0.9(6)
C(11)	0.0151(12)	-0.3410(5)	0.2866(8)	5.8(6)	3.3(4)	5.9(5)	0.5(4)	-1.7(5)	0.8(4)
C(12)	-0.0622(13)	-0.2877(7)	0.3791(8)	6.3(7)	6.7(6)	4.6(5)	-0.8(5)	0.9(5)	-1.2(4)
C(13)	-0.0188(15)	-0.4297(6)	0.3149(9)	9.3(8)	3.9(5)	5.6(5)	-0.6(5)	-1.0(6)	1.7(4)
C(14)	0.0837(12)	-0.3747(6)	0.0614(9)	4.0(5)	3.4(4)	7.5(6)	0.3(4)	0.1(5)	-0.6(4)
C(15)	0.0640(13)	-0.3578(7)	-0.0608(9)	5.3(6)	7.2(7)	5.1(5)	1.6(5)	1.4(5)	-0.5(5)
C(16)	0.2486(12)	-0.3707(7)	0.0952(10)	4.6(6)	5.9(6)	7.8(7)	1.8(5)	-0.3(5)	-1.9(5)
S*	-0.2367(44)	-0.1259(29)	0.0876(44)	5.0(28)	6.6(25)	9.6(31)	3.6(16)	-0.6(21)	3.3(20)
C(1*)	-0.1474(0)	-0.1781(0)	-0.0001(0)						
C(2*)	-0.1050(0)	-0.1390(0)	-0.1099(0)						

Tabelle 7

Atomparameter von XIII (Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert: $T = \exp[-1/4(h^2 a^{*2} B_{11} + k^2 b^{*2} B_{22} + l^2 c^{*2} B_{33} + 2hka^* b^* B_{12} + 2hla^* c^* B_{13} + 2klb^* c^* B_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm^2 ; bezüglich Se^* , $C(1^*)$, $C(2^*)$ vgl. Fig.2)

Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{11} (B_{100})$	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Rh	0.02939(10)	-0.17247(5)	0.12653(7)	4.06(4)	2.78(4)	3.94(4)	-0.28(3)	-0.66(3)	0.17(3)
Se	-0.1000(2)	-0.1633(7)	-0.0575(1)	5.28(7)	3.37(6)	3.04(5)	0.05(5)	-0.68(5)	0.36(4)
P	-0.0317(3)	-0.3052(2)	0.1488(2)	3.5(1)	2.8(1)	3.7(1)	0.0(1)	-0.4(1)	0.2(1)
C(1)	-0.1760(16)	-0.1421(8)	0.0755(10)	3.6(2)					
C(2)	-0.3006(19)	-0.1091(10)	0.1228(13)	4.5(3)					
C(3)	0.2006(19)	-0.1610(8)	0.2573(14)	6.3(8)	4.9(7)	7.1(8)	-1.4(6)	-3.2(7)	1.4(6)
C(4)	0.1035(19)	-0.1017(11)	0.2709(11)	7.3(9)	8.7(10)	4.3(7)	-2.1(8)	-0.1(6)	-2.6(7)
C(5)	0.1084(22)	-0.0508(8)	0.1777(18)	9.5(12)	3.3(6)	11.0(13)	-2.3(7)	-4.7(10)	0.9(7)
C(6)	0.2081(25)	-0.0809(14)	0.1133(13)	9.5(13)	9.9(13)	5.0(8)	-5.6(10)	-0.3(8)	0.6(8)
C(7)	0.2734(16)	-0.1478(11)	0.1610(17)	3.8(7)	6.9(9)	10.0(12)	-0.8(6)	-1.4(7)	-2.5(9)
C(8)	-0.2294(13)	-0.3343(7)	0.1098(10)	3.8(5)	4.4(6)	4.8(6)	-0.5(4)	-0.4(5)	0.5(4)
C(9)	-0.2590(14)	-0.4188(8)	0.0788(11)	4.2(6)	4.5(6)	7.1(7)	-1.4(5)	-0.8(5)	-0.2(5)
C(10)	-0.3362(15)	-0.3093(9)	0.1983(13)	3.7(6)	7.1(8)	8.0(8)	-0.6(6)	0.3(6)	0.0(7)
C(11)	0.0104(13)	-0.3398(6)	0.2929(10)	4.1(6)	4.3(5)	4.6(6)	0.2(4)	0.3(5)	1.0(4)
C(12)	-0.0553(17)	-0.2853(10)	0.3795(9)	7.7(9)	7.3(8)	3.2(5)	0.6(7)	-0.3(6)	-0.1(5)
C(13)	-0.0096(17)	-0.4269(9)	0.3230(12)	7.0(8)	5.4(7)	7.6(8)	-0.4(6)	-1.2(7)	3.2(6)
C(14)	0.0833(13)	-0.3748(7)	0.0684(9)	4.2(6)	3.6(5)	4.5(6)	1.0(4)	0.3(5)	-0.5(4)
C(15)	0.0728(16)	-0.3613(8)	-0.0516(11)	6.6(8)	5.3(6)	5.3(7)	1.9(6)	0.1(6)	-1.7(5)
C(16)	0.2509(15)	-0.3731(8)	0.1040(12)	5.1(7)	5.6(7)	7.1(8)	0.0(6)	0.5(6)	-2.1(6)
Se*	-0.2446(33)	-0.1251(19)	0.0991(25)	12.7(9)					
C(1*)	-0.1163(0)	-0.1576(0)	-0.0037(0)						
C(2*)	-0.0769(0)	-0.1523(0)	-0.1125(0)						

X: Ausbeute 125 mg (54%); Smp. 161 °C (Zers.). MS: *m/e* (I_r) 386 (31; M^+), 354 (1; $M^+ - S$), 328 (100; $M^+ - S=C=CH_2$), 168 (24; $C_5H_5Rh^+$), 103 (1; Rh^+), 58 (6; $S=C=CH_2^+$). (Gef.: C, 49.61; H, 7.44; Rh, 26.42; S, 8.10. $C_{16}H_{28}PRhS$ ber.: C, 49.74; H, 7.30; Rh, 26.64; S, 8.30%).

XI: Ausbeute 123 mg (51%); Smp. 137 °C (Zers.). MS: *m/e* (I_r) 400 (46; M^+), 328 (100; $M^+ - S=C=CHMe$), 168 (29; $C_5H_5Rh^+$), 103 (2; Rh^+), 72 (8; $S=C=CHMe^+$). (Gef.: C, 50.81; H, 7.70; Rh, 25.58; S, 7.89. $C_{17}H_{30}PRhS$ ber.: C, 51.00; H, 7.55; Rh, 25.70; S, 8.01%).

XII: Ausbeute 186 mg (67%); Smp. 108 °C (Zers.). MS: *m/e* (I_r) 462 (36; M^+), 328 (100; $M^+ - S=C=CHPh$), 168 (18; $C_5H_5Rh^+$), 134 (25; $S=C=CHPh^+$), 103 (3; Rh^+). (Gef.: C, 57.23; H, 6.89; Rh, 22.18; S, 6.78. $C_{22}H_{32}PRhS$ ber.: C, 57.14; H, 6.97; Rh, 22.25; S, 6.93%).

Darstellung der Komplexe $C_5H_5Rh(\eta^2-Se=C=CHR)(PPr_3^i)$ (XIII–XV)

Eine Lösung von 0.75 mmol I, II oder III in 15 ml Benzol wird mit 70 mg (0.89 mmol) rotem Selen versetzt und 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für X–XII beschrieben. Man erhält rotbraune, kurzzeitig luftstabile Kristalle.

XIII: Ausbeute 228 mg (70%); Smp. 169 °C (Zers.). MS: *m/e*, bez. auf ^{80}Se (I_r) 434 (28; M^+), 354 (7; $M^+ - Se$), 328 (100; $M^+ - Se=C=CH_2$), 168 (26; $C_5H_5Rh^+$), 106 (4; $Se=C=CH_2^+$), 103 (7; Rh^+). (Gef.: C, 44.32; H, 6.64; Rh, 23.27; Se, 18.05. $C_{16}H_{28}PRhSe$ ber.: C, 44.36; H, 6.51; Rh, 23.75; Se, 18.23%).

XIV: Ausbeute 231 mg (69%); Smp. 92 °C (Zers.): MS: *m/e*, bez. auf ^{80}Se (I_r) 448 (3; M^+), 328 (8; $M^+ - Se=C=CHMe$), 168 (3; $C_5H_5Rh^+$), 103 (1; Rh^+). (Gef.: C, 45.70; H, 7.13; Rh, 23.05; Se, 17.15. $C_{17}H_{30}PRhSe$ ber.: C, 45.65; H, 6.76; Rh, 23.01; Se, 17.65%).

XV: Ausbeute 332 mg (87%); Smp. 105 °C (Zers.). MS: *m/e*, bez. auf ^{80}Se (I_r) 510 (7; M^+), 328 (21; $M^+ - Se=C=CHPh$), 182 (4; $Se=C=CHPh^+$), 168 (6; $C_5H_5Rh^+$), 103 (7; Rh^+). (Gef.: C, 51.75; H, 6.27; Rh, 20.01; Se, 15.33. $C_{22}H_{32}PRhSe$ ber.: C, 51.88; H, 6.33; Rh, 20.20; Se, 15.50%).

Darstellung der Komplexe $C_5H_5Rh(\eta^2-Te=C=CHR)(PPr_3^i)$ (XVI–XVIII)

Eine Lösung von 0.80 mmol I, II oder III in 20 ml Benzol wird mit 205 mg (1.61 mmol) fein gemörsertem Tellur versetzt und 16 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen erfolgt die Aufarbeitung wie für X–XII beschrieben. Man erhält grüne, oxidationsempfindliche Kristalle.

XVI: Ausbeute 270 mg (70%); Smp. 102 °C (Zers.). MS: *m/e*, bez. auf ^{130}Te (I_r) 484 (10; M^+), 354 (28; $M^+ - Te$), 328 (69; $M^+ - Te=C=CH_2$), 168 (36; $C_5H_5Rh^+$), 156 (2; $Te=C=CH_2^+$), 103 (4; Rh^+). (Gef.: C, 39.78; H, 6.00; Rh, 21.00; Te, 26.61. $C_{16}H_{28}PRhTe$ ber.: C, 39.88; H, 5.86; Rh, 21.35; Te, 26.48%).

XVII: Ausbeute 270 mg (68%); Smp. 127 °C (Zers.). MS: *m/e*, bez., auf ^{130}Te (I_r) 498 (10; M^+), 368 (7; $M^+ - Te$), 328 (91; $M^+ - Te=C=CHMe$), 170 (1; $Te=C=CHMe^+$), 168 (36; $C_5H_5Rh^+$), 103 (6; Rh^+). (Gef.: C, 41.18; H, 6.20; Rh, 20.85; Te, 25.40. $C_{17}H_{30}PRhTe$ ber.: C, 41.17; H, 6.10; Rh, 20.75; Te, 25.73%).

XVIII: Ausbeute 390 mg (87%); Smp. 132 °C (Zers.). MS: *m/e*, bez. auf ^{130}Te (I_r) 560 (4; M^+); 430 (7; $M^+ - Te$), 328 (88; $M^+ - Te=C=CHPh$), 232 (1; $Te=C=CHPh^+$), 168 (25; $C_5H_5Rh^+$), 103 (5; Rh^+). (Gef.: C, 47.25; H, 5.84; Rh, 18.30; Te, 23.00. $C_{22}H_{32}PRhTe$ ber.: C, 47.36; H, 5.78; Rh, 18.44; Te, 22.87%).

Darstellung der Komplexe $[C_5H_5Rh(\eta^2-E(CH_3)=C=CH_2)(PPR_3^i)]PF_6$ (XIX–XXI)

Eine Lösung von 0.25 mmol X, XIII oder XVI in 10 ml Ether wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit 28 μ l (0.25 mmol) CF_3SO_3Me versetzt. Nach 10 min Rühren wird der gebildete Niederschlag abfiltriert, in wenig Methanol gelöst und die Lösung mit einem Überschuss an NH_4PF_6 (ca. 0.5 g) versetzt. Für E = S und Se scheiden sich nach wenigen Minuten gelbe bzw. ockerfarbene Feststoffe ab, die abfiltriert, mit Methanol gewaschen und aus Aceton/Ether umkristallisiert werden. Für E = Te wird das Solvens entfernt, der Rückstand mit CH_2Cl_2 extrahiert und der Extrakt im Vakuum zur Trockne gebracht. Nach Umkristallisation des Rückstandes aus Aceton/Ether erhält man ockerfarbene Kristalle.

XIX: Ausbeute 101 mg (74%); Äquivalentleitfähigkeit Λ 58.8 $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$. (Gef.: C, 37.08; H, 5.94; Rh, 18.80. $C_{17}H_{31}F_6P_2RhS$ ber.: C, 37.37; H, 5.72; Rh, 18.84%).

XX: Ausbeute 91 mg (61%); Äquivalentleitfähigkeit Λ 74.9 $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$. (Gef.: C, 34.31; H, 5.42; Rh, 17.25. $C_{17}H_{31}F_6P_2RhSe$ ber.: C, 34.42; H, 5.27; Rh, 17.35%).

XXI: Ausbeute 121 mg (75%); Äquivalentleitfähigkeit Λ 69.8 $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$. (Gef.: C, 32.16; H, 4.89; Rh, 16.30. $C_{17}H_{31}F_6P_2RhTe$ ber.: C, 31.81; H, 4.87; Rh, 16.03%).

Röntgenstrukturanalyse von X und XIII

Zelldaten. X: Kristall (aus Pentan) der Abmessung $0.35 \times 0.25 \times 0.15$ mm; monoklin, a 887.7(5), b 1644.2(8), c 1213.9(6) pm, β 91.98(4) $^\circ$, V 1771 $\times 10^6$ pm 3 ; Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 4$); $d_{ber.}$ 1.45, $d_{exp.}$ 1.41 g cm $^{-3}$. XIII: Kristall (aus Pentan) der Abmessung $0.45 \times 0.45 \times 0.35$ mm; monoklin, a 887.5(1), b 1660.4(3), c 1215.6(1) pm, β 91.70(1) $^\circ$, V 1791 $\times 10^6$ pm 3 ; Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 4$); $d_{ber.}$ 1.61, $d_{exp.}$ 1.61 g cm $^{-3}$.

Datensammlung. Messbereich für X $3^\circ < 2\theta < 48^\circ$, für XIII $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$, Mo- K_α -Strahlung (λ 71.069 pm, Graphit-Monochromator); X: 2783, XIII: 3161 unabhängige Reflexe.

Strukturlösung und Verfeinerung. Für XIII wurden die Atomlagen von Rh und Se nach der Patterson-Methode bestimmt, die der übrigen Atome mehreren Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Die Nicht-H-Atome wurden, mit Ausnahme von C(1) und C(2), anisotrop verfeinert. Von den fehlgeordneten Atomen Se*, C(1*) und C(2*) wurde nur Se* isotrop verfeinert. Für X wurden die Atomlagen von Rh, S und P aus der Strukturanalyse der isomorph kristallisierenden Verbindung XIII, die der weiteren Atome aus mehreren Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Von den fehlgeordneten Atomen S*, C(1*) und C(2*) wurde nur S* anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurde zum Teil nach idealer Geometrie berechnet. Abschliessende Atomparameter siehe Tab. 6 und 7. X: $R_1 = 0.074$, $R_2 = 0.078$ für 2269 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 3.92\sigma(F_0)$) und 181 Variable; Reflex/Parameter-Verhältnis 12.5. XIII: $R_1 = 0.091$, $R_2 = 0.116$ für 3161 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 1.0\sigma(F_0)$) und 166 Variable; Reflex/Parameter-Verhältnis 19.0. Weitere Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50533, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln sowie Frau G. Paul für tatkräftige experimentelle Mitarbeit. Für die Aufnahme der Massenspektren sind wir Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrach, für die Durchführung von Elementaranalysen Frau U. Neumann und Frau R. Schedl und für NMR-Messungen Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.-P. Kneis sehr zu Dank verbunden.

Literatur

- 1 M.I. Bruce und A.G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 59.
- 2 J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 414.
- 3 H. Werner, J. Wolf, F.J. Garcia Alonso, M.L. Ziegler und O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 4 J. Wolf und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 413.
- 5 C.P. Casey, S.H. Bertz und T.J. Burkhardt, *Tetrahedron Lett.*, 16 (1973) 1421.
- 6 H. Fischer und S. Zeuner, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1365; *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) C63.
- 7 H. Werner, J. Wolf, R. Zolk und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1022; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 981.
- 8 J. Wolf und H. Werner, *Organometallics*, 6 (1987) 1164.
- 9 A.F. Hill, W.R. Roper, J.M. Waters und A.H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5939.
- 10 H. Umland und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1983) C39.
- 11 (a) T. Wentink, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 105; (b) D.C. Frost, S.T. Lee und C.A. McDowell, *J. Chem. Phys.*, 59 (1973) 5484.
- 12 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 213.
- 13 H. Werner, O. Kolb, U. Schubert und K. Ackermann, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 593; *Chem. Ber.*, 118 (1985) 873.
- 14 H. Werner, M. Ebner, W. Bertleff und U. Schubert, *Organometallics*, 2 (1983) 891.
- 15 S. Gambarotta, M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1173.
- 16 (a) T. Kashiwagi, N. Yasuoka, N. Kasai und M. Kukudo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1969) 317; (b) P. Racanelli, G. Pantini, A. Immirzi, G. Allegra und L. Porri, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1969) 361; (c) M. Kadonaga, N. Yasuoka und N. Kasai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 1597; (d) B.L. Shaw und A.J. Stringer, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 7 (1973) 1 und dort zitierte Literatur.
- 17 W. Paul und H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 316; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 396.
- 18 H. Werner, J. Wolf, U. Schubert und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 327.
- 19 N. Harrit, S. Rosenkilde, B.D. Larsen und A. Holm, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1985) 907.
- 20 (a) H. Bock, B. Solouki, G. Bert und P. Rosmus, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1663; (b) H. Bock, S. Aygen, P. Rosmus und B. Solouki, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3187, und dort zitierte Literatur; (c) D.R. Hogg, J.K. Lundquist und A. Ohno, *Org. Comp. Sulfur, Selenium, Tellurium*, 6 (1981) 131.
- 21 M. Green, R.B.L. Osborn und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 944.
- 22 (a) D. Wormsbächer, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 153; 115 (1982) 1332; (b) D. Wormsbächer, R. Drews, F. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) 93; (c) H. Umland, D. Wormsbächer und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 353.
- 23 N.M. Kostić und R.F. Fenske, *Organometallics*, 1 (1982) 974.