

Einkern- und Heterometall-Zweikernkomplexe mit Thio-, Seleno- und Telluroaldehyden als Liganden: Synthese, Struktur, Protonierungs- und Methylierungsreaktionen

H. Werner^{*}, W. Paul, W. Knaup, J. Wolf,

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

G. Müller und J. Riede

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

(Eingegangen den 4. Juni 1988)

Abstract

Thio-, seleno- and telluro-formaldehyde rhodium complexes of the general formula $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_2E)(PR_3)$ (**4–11**) and $C_5Me_5Rh(\eta^2-CH_2E)(L)$ (**14–17**) have been prepared from $C_5H_5RhCH_2I(PR_3)I$ or $C_5Me_5RhCH_2I(L)I$ ($L = CO, P(OMe)_3$) and $NaEH$ ($E = S, Se, Te$). In contrast, the reaction of $C_5Me_5RhCHBr_2-(CO)Br$ with $NaSeH$ gives the triply-bridged complex $[(C_5Me_5Rh)_2(\mu-Br)_2(\mu-Se)]$ (**19**) instead of the bromo-substituted derivative $C_5Me_5Rh(\eta^2-CHBrSe)(CO)$. Methylation of $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_2E)(PR_3)$ ($E = S, Se$) and $C_5Me_5Rh(\eta^2-CH_2Se)(CO)$ affords the mononuclear compounds $[C_5H_5Rh(\eta^2-CH_2ECH_3)(PR_3)]PF_6$ (**20–22**) and $[C_5Me_5Rh(\eta^2-CH_2SeCH_3)(CO)]PF_6$ (**23**), whereas protonation of $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_2E)(PR_3)$ ($E = S, Se$) gives the dinuclear products $[C_5H_5(PR_3)Rh(\mu-ECH_3)]_2X_2$ ($X = PF_6, BF_4$) (**24–26**). The CH_2E -bridged complexes $[C_5H_5(PMe_3)Rh(\mu-\eta^1, \eta^2-CH_2E)ML_n]$ ($ML_n = Cr(CO)_5, W(CO)_5, Mn(CO)_2C_5H_5, Mn(CO)_2C_5H_4Me$) (**27–31**) and $[C_5Me_5(CO)Rh(\mu-\eta^1, \eta^2-CH_2Se)ML_n]$ ($ML_n = Cr(CO)_5, Mo(CO)_5, W(CO)_5$) (**32–34**) have been obtained from $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_2E)(PMe_3)$ or $C_5Me_5Rh(\eta^2-CH_2Se)(CO)$ and the 16-electron fragment $[ML_n]$, prepared in situ by irradiation of $ML_n(CO)$. Catalytic hydrogenation of the thio- and seleno-ketene compounds $C_5H_5Rh(\eta^2-EC=CH_2)(PPr_3^1)$ with $RhCl(PPh_3)_3$ as the catalyst leads to the formation of the thio- and seleno-acetaldehyde rhodium complexes $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_3CHE)(PPr_3^1)$ (**37, 38**) in ca. 40% yield. The molecular structure of **38** ($E = Se$) has been determined by X-ray diffraction studies.

Zusammenfassung

Thio-, Seleno- und Telluroformaldehyd-Rhodiumkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_2E)(PR_3)$ (4–11) und $C_5Me_5Rh(\eta^2-CH_2E)(L)$ (14–17) wurden ausgehend von $C_5H_5RhCH_2I(PR_3)I$ oder $C_5Me_5RhCH_2I(L)I$ ($L = CO, P(OMe)_3$) und $NaEH$ ($E = S, Se, Te$) synthetisiert. Die Reaktion von $C_5Me_5RhCHBr_2(CO)Br$ mit $NaSeH$ führt im Gegensatz dazu nicht zu dem Bromsubstituierten Derivat $C_5Me_5Rh(\eta^2-CHBrSe)(CO)$, sondern zu dem dreifachverbrückten Komplex $[(C_5Me_5Rh)_2(\mu-Br)_2(\mu-Se)]$ (19). Die Methylierung von $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_2E)(PR_3)$ ($E = S, Se$) und $C_5Me_5Rh(\eta^2-CH_2Se)(CO)$ ergibt die einkernigen Verbindungen $[C_5H_5Rh(\eta^2-CH_2ECH_3)(PR_3)]PF_6$ (20–22) und $[C_5Me_5Rh(\eta^2-CH_2SeCH_3)(CO)]PF_6$ (23), während die Protonierung von $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_2E)(PR_3)$ ($E = S, Se$) die zweikernigen Produkte $[C_5H_5(PR_3)Rh(\mu-ECH_3)]_2X_2$ ($X = PF_6, BF_4$) (24–26) liefert. Die CH_2E -verbrückten Komplexe $[C_5H_5(PMe_3)Rh(\mu-\eta^1, \eta^2-CH_2E)ML_n]$ ($ML_n = Cr(CO)_5, W(CO)_5, Mn(CO)_2C_5H_5, Mn(CO)_2C_5H_4Me$) (27–31) und $[C_5Me_5(CO)Rh(\mu-\eta^1, \eta^2-CH_2Se)ML_n]$ ($ML_n = Cr(CO)_5, Mo(CO)_5, W(CO)_5$) (32–34) sind ausgehend von $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_2E)(PMe_3)$ oder $C_5Me_5Rh(\eta^2-CH_2Se)(CO)$ und dem durch Bestrahlung von $ML_n(CO)$ hergestellten 16-Elektronen-Fragment $[ML_n]^+$ erhältlich. Die katalytische Hydrierung der Thio- und Selenoketen-Verbindungen $C_5H_5Rh(\eta^2-EC=CH_2)(PPr_3^i)$ mit $RhCl(PPh_3)_3$ als Katalysator führt in ca. 40% Ausbeute zur Bildung der Thio- und Selenoacetaldehyd-Rhodiumkomplexe $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_3CHE)(PPr_3^i)$ (37–38). Die Molekülstruktur von 38 ($E = Se$) wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Es ist ein in der Chemie häufig auftretendes Phänomen, dass relativ einfach gebaute Moleküle, die man vom ersten Element einer Gruppe des Periodensystems kennt, von den höheren Gruppenhomologen instabil oder sogar unbekannt sind. Ein typisches Beispiel sind die Analoga des Formaldehyds CH_2E mit $E = S, Se, Te$. Während Thioformaldehyd CH_2S nicht nur im intergalaktischen Raum radioastronomisch nachgewiesen [1], sondern auch auf verschiedene Weise thermisch erzeugt und durch IR- und PE-Spektroskopie charakterisiert worden ist [2], liegen über die Existenz von CH_2Se nur spärliche Informationen vor [3]. Telluroformaldehyd ist unbekannt.

Die Fähigkeit von Übergangsmetallen, extrem reaktive (d.h. sehr kurzlebige) Teilchen durch Komplexierung zu stabilisieren, hat sich auch im Fall der Chalcogenoformaldehyde bewährt. Die Fixierung von Thioformaldehyd war 1977 Collins und Roper erstmals gelungen [4]. Die Ausgangssubstanz war dabei die Thioformyl-osmium(II)-Verbindung $OsCl(CHS)(CO)_2(PPh_3)_2$, die durch Umsetzung mit $NaBH_4$ in den Komplex $Os(\eta^2-CH_2S)(CO)_2(PPh_3)_2$ umgewandelt wurde. Auf andere Weise, nämlich durch Addition von Schwefel an eine $M=CH_2$ -Bindung, konnten später, zeitgleich mit unseren ersten Arbeiten [5,6], sowohl Gladysz [7] als auch Roper [8] Thioformaldehyd-rhenium- und -osmium-Verbindungen synthetisieren.

Unsere eigene Darstellungsmethode für Verbindungen mit der Struktureinheit $M(\eta^2-CH_2E)$ und $M(\eta^2-CH_3CHE)$ ($E = S, Se, Te$) hatte sich aus unseren Un-

tersuchungen über Metall-basische Halbsandwich-Komplexe [9] entwickelt. Wir hatten schon vor einigen Jahren gezeigt, dass die Carbenoid-Rhodiumverbindung $C_5H_5RhCH_2I(PMe_3)I$ (**1**), die das Produkt der Umsetzung von $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ mit CH_2I_2 ist, eine sehr reaktive CH_2-I -Bindung enthält und bereits unter schonenden Bedingungen mit zahlreichen Nucleophilen reagiert. Mit $L = PR_3$ ($R = Pr^i, Ph$), $AsPh_3$, SMe_2 , Pyridin und Tetrahydrothiophen entstehen aus **1** Salze der Kationen $[C_5H_5Rh(CH_2L)(PMe_3)I]^+$, während sich mit $NaOMe$ und $NaSMe$ die Neutralkomplexe $C_5H_5RhCH_2OMe(PMe_3)I$ und $C_5H_5RhCH_2SMe(PMe_3)SMe$ bilden. Bei der Umsetzung von **1** mit $NaOH$ in Benzol/Wasser wird nicht, wie ursprünglich erwartet, die Hydroxymethylrhodium-Verbindung $C_5H_5RhCH_2OH(PMe_3)I$ erhalten, sondern es entsteht in Gegenwart eines Phasen-Transfer-Katalysators der zu **1** isomere Ylid-Komplex $C_5H_5Rh(CH_2PMe_3)I_2$ [10].

Die entsprechende Reaktion mit $NaSH$, $NaSeH$ und $NaTeH$ führte zu den ersten Thio-, Seleno- und Telluroformaldehyd-Rhodiumverbindungen [5]. Wir berichten nachfolgend über ihre Isolierung und Charakterisierung, über den Verlauf ihrer Protonierungs- und Methylierungsreaktionen, über die Synthese von Heterometall-Zweikernkomplexen mit CH_2S und CH_2Se als Brückenliganden und schließlich über die Darstellung und Struktur der ersten Thio- und Selenoacetaldehyd-Metallkomplexe. Über einige Ergebnisse dieser mehrjährigen Studien liegen bereits Kurzmitteilungen vor [5,11,12].

Darstellung und Eigenschaften der Komplexe $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_2E)(PR_3)$ und $C_5Me_5Rh(\eta^2-CH_2E)(L)$ ($E = S, Se, Te$)

Die Verbindung **1** reagiert bereits bei Raumtemperatur in THF mit $NaSH$ zu dem Thioformaldehyd-Komplex **4**. Nach chromatographischer Aufarbeitung werden in ca. 50% Ausbeute hellgelbe Kristalle isoliert, die wenig luftempfindlich sind und sich nicht nur in polaren organischen Solvenzien, sondern auch in Kohlenwasserstoffen gut lösen. Auf analoge Weise sind auch ausgehend von **1** und $NaSeH$ bzw. $NaTeH$ die entsprechenden Seleno- und Telluroformaldehyd-Verbindungen **5** und **6** zugänglich. In bezug auf den Bildungsmechanismus nehmen wir an, dass im Primärschritt eine nucleophile Substitution des am Kohlenstoff gebundenen Iodids durch das Anion EH^- erfolgt und sich eine Zwischenstufe der Zusammensetzung $C_5H_5RhCH_2EH(PMe_3)I$ ($E = S, Se, Te$) bildet. Nach Deprotonierung der CH_2EH -Einheit durch ein zweites EH^- -Ion und nachfolgender intramolekularer Verdrängung des am Metall gebundenen Iodids durch das Chalcogen des CH_2E^- -Liganden entsteht schließlich das isolierte Produkt.

Ähnlich wie **1** reagieren auch die nach Gl. 1 erhaltenen Dimethylphenylphosphan- und Triisopropylphosphan-Komplexe **2** und **3** mit $NaSH$, $NaSeH$ und $NaTeH$. Bei den nach Gl. 2 dargestellten Verbindungen handelt es sich ausnahmslos um tieffarbige kristalline Feststoffe, die sich ebenso wie **4** in allen üblichen organischen Lösungsmitteln gut lösen. Die Telluroformaldehyd-Komplexe **6** und **11** sind an Luft recht empfindlich. Sie sind auch im Gegensatz zu den CH_2S - und CH_2Se -Analoga thermisch weniger stabil und zersetzen sich selbst bei $0^\circ C$ unter N_2 im Verlauf von einigen Tagen fast vollständig. Diese Empfindlichkeit ist zusammen mit der schwierigen Herstellung von $NaTeH$ wohl auch der Grund dafür, dass **6** und **11** nur in mässiger Ausbeute (24% bzw. 40%) erhältlich sind.

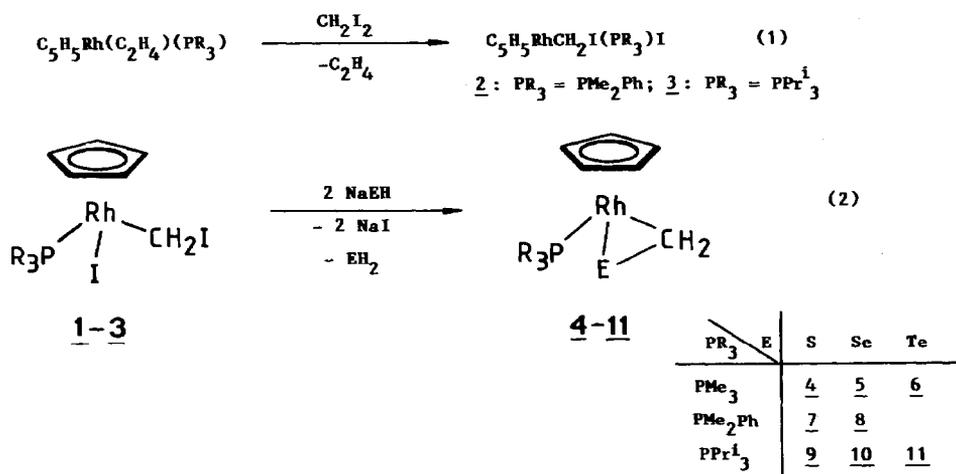
Tabelle 1

¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Komplexe 4–11 in C₆D₆ (¹H: 100 MHz, 25 °C; δ in ppm, TMS int.; ³¹P: 90 MHz, 25 °C; δ in ppm, 85% H₃PO₄ ext.; J in Hz)

Komplex	δ(C ₅ H ₅)	J(PH)	J(RhH)	δ(PR ₃)	J(PH)	J(RhH)	δ(CH ₂ E)	J(PH)	J(RhH)	J(HH)	δ(PR ₃)	J(RhP)
4	5.01(dd)	1.3	0.7	0.88(dd)	10.1	1.1	3.19(ddd)	3.3	1.2	2.0	3.37(d)	180.1
5	5.13(dd)	1.4	0.7	1.06(dd)	10.0	1.0	4.49(ddd)	0.5	2.0	2.0	2.68(d)	177.2
6	5.05(dd)	1.3	0.6	1.08(dd)	9.9	1.0	5.31(ddd)	0.6	2.2	1.2	3.02(d)	175.7
7^a	4.63(dd)	1.3	0.7	0.78(dd) ^b	8.8	1.0	6.63(ddd)	0.6	2.0	0.6	15.65(d)	181.6
8^c	4.97(dd)	1.4	0.7	1.20(dd) ^b	9.0	1.0	2.90(ddd)	6.6	1.0	2.2	14.99(d)	178.6
9^d	5.14(dd)	1.4	0.7	1.40(dd) ^b	6.2	1.0	4.25(ddd)	0.7	2.2	2.2	65.72(d)	181.6
10^f	5.17(dd)	1.4	0.7	0.90(dd) ^{b,i,e}	12.8		4.13(ddd)	8.6	0.8	1.0	65.64(d)	178.6
11^h	5.10(dd)	1.5	0.7	1.01(dd) ^{b,g}	12.0		5.47(ddd)	0.5	2.0	1.0	67.66(d)	177.2

^a δ(PC₈H₅) 6.72(m) [2H], 7.09(m) [3H], ^b 2 Signale für Protonen der diastereotopen CH₃-Gruppen. ^c δ(PC₈H₅) 7.03(m) [2H], 7.47(m) [3H], ^d δ(PCH) 1.72(m).

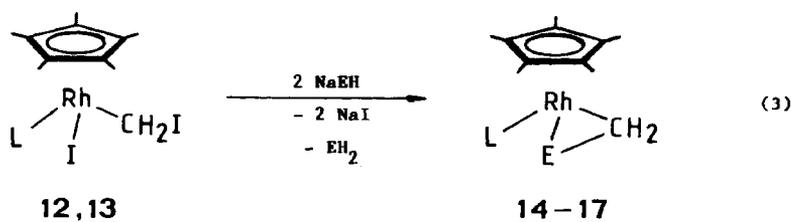
^e J(HH) 7.0 Hz, ^f δ(PCH) 1.87(m), ^g J(HH) 6.8 Hz, ^h δ(PCH) 1.90(m), ⁱ J(HH) 6.7 Hz.



Wie die Ausbeuteangaben (siehe Exp. Teil) zeigen, hat die Grösse des Phosphans (PMe₃, PMe₂Ph, PPrⁱ₃) in den Ausgangsverbindungen nur einen geringen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion mit NaEH. Auch die Art des Halogens der CH₂X-Einheit scheint keine entscheidende Rolle zu spielen; C₅H₅RhCH₂Cl(PMe₃)I reagiert mit NaSH in Tetrahydrofuran bei 25 °C praktisch ebenso schnell wie **1** zu **4**. Erstaunlicherweise bildet sich bei Einwirkung von Na₂S an Stelle von NaSH auf **1** nicht der Thioformaldehyd-Komplex, sondern durch Isomerisierung die Verbindung C₅H₅Rh(CH₂PMe₃)I₂ [10]. Das stärker basische S²⁻-Anion verhält sich offensichtlich ähnlich wie OH⁻ und führt zur Bildung des Ylid-Komplexes.

Die Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen C₅Me₅RhCH₂I(L)I (**12** und **13**) reagieren ebenfalls mit NaSH, NaSeH und NaTeH, und zwar zu den in Gl. 3 angegebenen Chalcogenoformaldehyd-Komplexen **14**–**17**. Die tief farbigen, mehr (E = Se, Te) oder weniger (E = S) oxidationsempfindlichen Feststoffe zeigen ähnliche Eigenschaften wie die ausgehend von **1**–**3** erhaltenen Produkte. Der Telluroformaldehyd-Komplex **16** zersetzt sich sehr rasch und konnte daher nur spektroskopisch charakterisiert werden.

Der in Gl. 2 und 3 gemachte Strukturvorschlag für die Verbindungen **4**–**11** und **14**–**17** wird in erster Linie durch die in Tab. 1 und 2 angegebenen ¹H-NMR-spektroskopischen Daten gestützt. Wir nehmen an, dass ähnlich wie in den Komplexen C₅H₅Rh(η²-CSE)(PR₃) (E = S, Se) [14] bei Raumtemperatur eine starre Dreiringanordnung RhCH₂E (E = S, Se, Te) vorliegt und eine Ethen-artige Koordination mit freier Drehbarkeit um die Rh–(CH₂E)-Achse ausscheidet. Bei starrer Anordnung sind die Verbindungen **4**–**11** und **14**–**17** chiral und die Methylprotonen der CH₂E-Liganden diastereotop. Es resultieren daher zwei CH₂-Signale, die sich in ihrer chemischen Verschiebung deutlich unterscheiden. Ähnlich ist die Situation bei den von uns dargestellten Cobaltverbindungen C₅H₅Co(η²-CH₂E)(PR₃) (E = S, Se) [6,15] sowie bei den von Gladysz [7,16] und McCormick [17] beschriebenen Rheniumkomplexen [C₅H₅Re(η²-CH₂E)(NO)PPh₃]⁺. Die Osmiumverbindungen Os(η²-CH₂S)(CO)₂(PPh₃)₂ [4], Os(η²-CH₂Se)(CO)₂(PPh₃)₂ und Os(η²-CH₂Te)(CO)₂(PPh₃)₂ [18] sind im Gegensatz zu C₅H₅Rh(η²-



12 : L = CO

13 : L = P(OMe)₃

	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>
E	S	Se	Te	Se
L	CO	CO	CO	P(OMe) ₃

CH₂E)(PR₃) und C₅Me₅Rh(η²-CH₂E)(L) achiral und zeigen somit nur ein ¹H-NMR-Signal für die CH₂E-Protonen. Die ³¹P- und ¹³C-NMR-Daten (letztere soweit verfügbar) von 4–11 sind in Tab. 1 und 5 angegeben und bedürfen keines weiteren Kommentars.

Um herauszufinden, ob ausgehend von den ebenfalls von uns dargestellten Dibrom- und Diiodmethyl-Rhodiumkomplexen C₅Me₅RhCHX₂(L)X (X = Br, I) [13] und NaEH auch vergleichbare Verbindungen zu 14–17 mit einer Rh-CHXE-Einheit zugänglich sind, wurde exemplarisch C₅Me₅RhCHBr₂(CO)Br (**18**) mit NaSeH umgesetzt. Bereits nach kurzer Reaktionszeit entstand ein dunkles, luftstabiles Produkt, das nach geeigneter Aufarbeitung schwarze glänzende Kristalle lieferte. Laut Elementaranalyse und Massenspektrum handelt es sich bei diesen jedoch nicht um die erwartete Verbindung C₅Me₅Rh(η²-CHBrSe)(CO), sondern um den in Gl. 4 gezeigten Zweikernkomplex **19**. Über den Reaktionsverlauf können wir nur Vermutungen äussern. Da die Verbindungen C₅Me₅RhCHX₂(L)X in Lösung leicht eine CHX-Einheit eliminieren [13], nehmen wir an, daß sich direkt aus **18** oder über C₅Me₅Rh(CO)Br₂ eine Rh(SeH)Br-Zwischenstufe bildet, die mit einem zweiten Molekül mit Rh-Br-Bindung (eventuell C₅Me₅Rh(CO)Br₂) unter HBr-Abspaltung

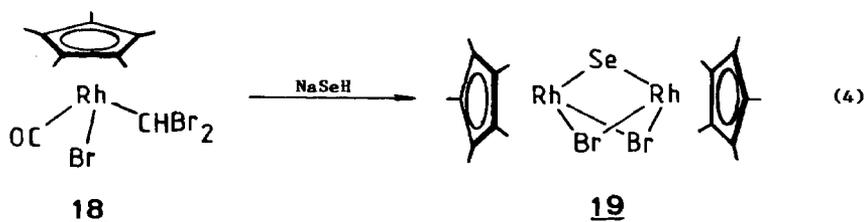
Tabelle 2

¹H-NMR-Daten der Komplexe 14–17 in C₆D₆ (100 MHz, 25 °C; δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	δ(C ₅ Me ₅)	J(RhH)	δ(CH ₂ E)	J(RhH)	J(HH)
14	1.66(d)	0.5	3.64(dd)	2.1	2.6
			4.59(dd)	1.1	2.6
15	1.69(d)	0.4	4.56(dd)	2.0	2.0
			5.56(dd)	0.7	2.0
16	1.58(d)	0.3	5.93(dd)	2.2	0.3
			7.00(dd)	0.2	0.3
17 ^a	1.88(dd) ^b	0.4	4.39(ddd) ^c	1.8	1.8
			4.91(ddd) ^d	0.6	1.8

^a δ(P(OMe)₃) 3.44(d), J(PH) 11.8 Hz. ^b J(PH) 3.7 Hz. ^c J(PH) 0.2 Hz. ^d J(PH) 10.4 Hz.

und Brückenbildung reagiert. Für dreifach verbrückte Bis(pentamethylcyclopentadienyl)dirhodium-Komplexe liegen zahlreiche Beispiele in der Literatur vor [19].

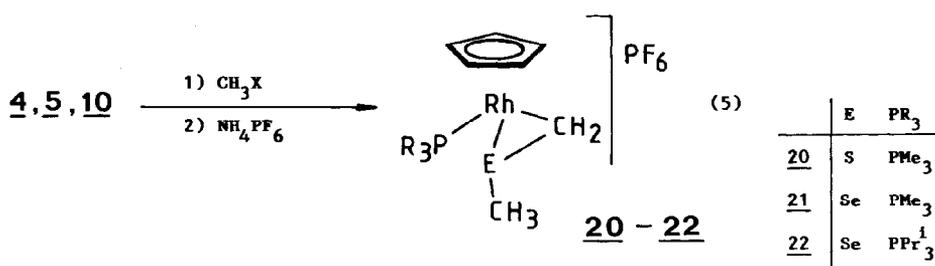


Form 3

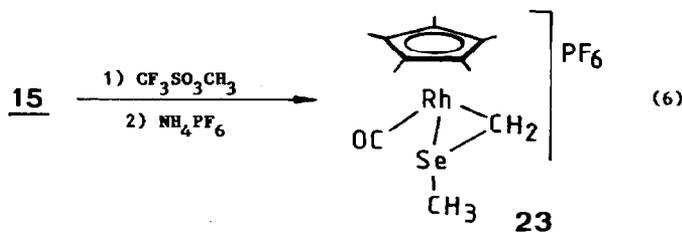
Protonierungs- und Methylierungsreaktionen der Chalcogenoformaldehyd-Komplexe

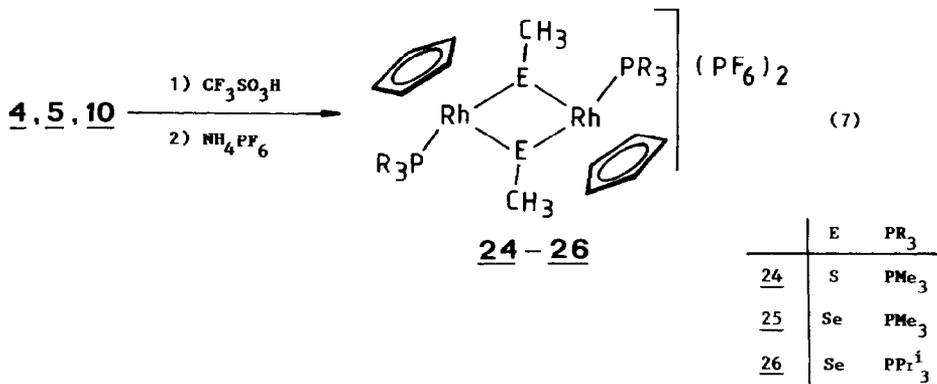
In ihrer ersten Arbeit hatten Roper und Mitarbeiter bereits gezeigt, dass $\text{Os}(\eta^2\text{-CH}_2\text{S})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ unter Methylierung am Schwefel reagiert [4]. Die von uns ausgewählten Verbindungen **4**, **5**, **10** und **15** verhalten sich analog. Bei Zugabe äquimolarer Mengen von Methyltriflat zu Lösungen der Thio- bzw. Selenoformaldehyd-Komplexe in Ether bilden sich sehr rasch dunkle ölige Niederschläge, die laut NMR-Spektrum die erwarteten Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{ECH}_3)(\text{PR}_3)]^+$ bzw. $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{SeCH}_3)\text{CO}]^+$ enthalten. Sie werden mittels methanolischer NH_4PF_6 -Lösung in die entsprechenden Hexafluorophosphate **20–23** überführt. Bei der Umsetzung von **10** mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ entsteht neben $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{SeCH}_3)(\text{PPr}_3^i)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ auch das Phosphoniumsalz $[\text{PMePr}_3^i]\text{CF}_3\text{SO}_3$, das nur unter erheblichen Ausbeuteverlusten von dem gewünschten Komplex abgetrennt werden kann. Es empfiehlt sich daher, MeI zur Methylierung zu verwenden und das Primärprodukt wiederum mit NH_4PF_6 umzufällen.

Die Zusammensetzung und der in Gl. 5 und 6 gezeigte Aufbau der Verbindungen



	E	PR ₃
<u>20</u>	S	PMe ₃
<u>21</u>	Se	PMe ₃
<u>22</u>	Se	PPr ₃ ⁱ





20–23 wird durch Elementaranalysen, Leitfähigkeitsmessungen und NMR-Daten (im Fall von **23** auch durch das IR-Spektrum) bestätigt. Die Protonen der ECH₃-Gruppen ergeben jeweils ein scharfes Signal bei ca. δ 2.0–2.4, das für **20–22** zu einem Dublett-von-Dubletts, für **23** zu einem Dublett aufgespalten ist. Die Protonen der CH₂-Einheit sind wie in den Rh(η^2 -CH₂E)-Verbindungen diastereotop und zeigen demzufolge (siehe Tab. 3) zwei gut getrennte Signalgruppen. Bei den Komplexsalzen **20–23** handelt es sich um kurzzeitig luftstabile, gelbe bis rote Feststoffe, die in polaren Solvenzien wie Nitromethan oder Aceton gut löslich sind.

In eindeutiger Weise reagieren die Chalcogenoformaldehyd-Komplexe **4**, **5** und **10** auch mit Trifluormethansulfonsäure. Es bilden sich, ähnlich wie mit CF₃SO₃Me, zunächst dunkle, schlecht kristallisierende Niederschläge, die mit NH₄PF₆ in gut handhabbare, kristalline Produkte überführt werden können. Ihre Struktur ist nicht analog derjenigen von **20–22**, was schon aus den Leitfähigkeitswerten, die denen von 1/2-Elektrolyten entsprechen, hervorgeht. Die ¹H-NMR-Spektren (Tab. 3) sind recht einfach und durch das Vorliegen von nur 3 Signalgruppen charakterisiert. Diese können aufgrund ihrer chemischen Verschiebung und Intensität den Cyclopentadienyl-, den Phosphan- und den ECH₃-Protonen der Verbindungen **24–26** zugeordnet werden.

Neben den Elementaranalysen und den Leitfähigkeitswerten stützen vor allem die ³¹P-NMR-Daten die in Gl. 7 vorgeschlagene Struktur. Man findet für **24**, **25** und **26** jeweils ein Spektrum von AA'XX'-Typ, wie es auch für ähnlich gebaute Zweikernkomplexe beobachtet wird [20]. Die spektroskopischen Daten lassen keine Aussage darüber zu, ob die C₅H₅- und PR₃-Liganden, wie in Gl. 7 gezeigt, *trans*-ständig sind, oder ob die Dikationen in der *cis*-Konfiguration vorliegen. Aufgrund der Grösse des Phosphans erscheint die *trans*-Anordnung begünstigt, die auch für die auf völlig anderem Wege erhaltene Cobaltverbindung [C₅H₅(PMe₃)Co(μ -Sph)]₂(BF₄)₂ postuliert wird [21]. Bezüglich des Bildungsmechanismus von **24–26** nehmen wir an, dass der Angriff des Protons am CH₂-Kohlenstoffatom des Chalcogenoformaldehyd-Liganden erfolgt und nach Spaltung der Rh–C-Bindung sich das 16-Elektronen-Teilchen [(C₅H₅(PR₃)Rh(SMe))⁺ durch Dimerisierung stabilisiert. Die Alternative zu diesem Vorschlag wäre eine direkte Protonierung am Metall, wie sie im Fall der Bildung der Kationen [C₅H₅RhH(C₂H₄)(PR₃)⁺ (PR₃ = PMe₃, PMe₂Ph, PPr₃ⁱ) aus den mit C₅H₅Rh(η^2 -

$\text{CH}_2\text{E}(\text{PR}_3)$ vergleichbaren Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)$ und HBF_4 nachgewiesen ist [22]. Bei Durchführung der Reaktion von **4** mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ oder von **10** mit HBF_4 im NMR-Röhrchen ist allerdings auch bei tiefer Temperatur kein Hydridsignal im Hochfeldbereich des ^1H -NMR-Spektrums zu erkennen.

Im Gegensatz zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CSe})(\text{PMe}_3)$ [14] reagiert der strukturell ähnliche Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{Se})(\text{PMe}_3)$ (**5**) nicht mit PMe_3 unter Selenabstraktion. Wir hatten gehofft, dass in Gegenwart eines Phosphanüberschusses sich über die Zwischenstufe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{=CH}_2)(\text{PMe}_3)$ der Ylid-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)(\text{PMe}_3)$ bildet, der auf anderem Wege nicht zugänglich ist [10]. Bei Raumtemperatur findet jedoch keine Reaktion von **5** mit PMe_3 statt. Erst nach mehrstündigem Erwärmen einer Benzol-Lösung auf $40\text{--}45^\circ\text{C}$ sind NMR-spektroskopisch Spuren von PSeMe_3 nachweisbar, ohne dass jedoch die Bildung einer neuen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}$ -haltigen Verbindung zu erkennen ist. Auch bei Einwirkung von NaSPh oder Thiobenzophenon auf **4** (siehe hierzu [23]) ist keine Schwefelabspaltung aus dem CH_2S -Liganden festzustellen.

Heterometall-Zweikernkomplexe mit CH_2S und CH_2Se als Brückenliganden

Die durch die Methylierungsreaktionen von **4**, **5** and **15** nachgewiesene Nucleophilie des Chalcogenatoms der $\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{E})$ -Komplexe wird auch durch die Umsetzungen mit 16-Elektronen-Fragmenten des Typs $[\text{M}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2]$ bestätigt. Es bilden sich auf einfache Weise und in guten Ausbeuten die Zweikernkomplexe **27–34** (siehe Gl. 8 und 9). Unseres Wissens sind dies die ersten Vertreter von Verbindungen, in denen ein Chalcogenoformaldehyd-Ligand zwei unterschiedliche Metallatome verbrückt. Herrmann [24] sowie Herberhold und Mitarbeiter [25] hatten 1983 zeitgleich mit unseren ersten Arbeiten [5,6] Zweikernkomplexe des Typs $[\text{C}_5\text{R}_5(\text{CO})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-CH}_2\text{E})$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}; \text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) synthetisiert, wobei sie von $[\text{C}_5\text{R}_5(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{E}_n$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Sc}; n = 1, 2$) bzw. $[\text{C}_5\text{R}_5(\text{CO})_2\text{Mn}]_m(\mu\text{-Te})$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}; m = 2, 3$) ausgingen und eine aus CH_2N_2 stammende CH_2 -Einheit an die Chalcogen-Brücke addierten. Nach dieser Methode ist in diesen Arbeitskreisen auch die Darstellung von CH_2S - und CH_2Se -verbrückten Dichrom- [26] und Diwolfram-Verbindungen [27] der Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{R}_5(\text{CO})_2\text{M}]_2(\mu\text{-CH}_2\text{E})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}; \text{E} = \text{S}, \text{Se}$) gelungen. Huttner et al. haben kürzlich auf gänzlich andere Weise (aus $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-Se}_2)$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{AsH}_2$ und CH_2Cl_2) den Dimangan-Komplex $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-CH}_2\text{Se})$ erhalten [28].

Die nach Gl. 8 und 9 hergestellten Heterometall-Zweikernverbindungen **27–34** werden nach chromatographischer Reinigung in Form tieffarbiger (von gelb (**27**) über rotviolett (**30** und **31**) bis schwarz (**34**)), wenig luftempfindlicher Feststoffe isoliert, die in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Ihre Zusammensetzung ist durch Elementaranalysen und Molmassebestimmungen belegt. Die Massenspektren lassen ein recht einheitliches Fragmentierungsmuster erkennen, für das insbesondere im Fall von **27–29** und **32–34** die stufenweise CO-Abspaltung charakteristisch ist. Außerdem treten, wie auch sonst bei Rhodiumkomplexen des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{L}$ und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{L}$ üblich, die Fragmentionen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)^+$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$ bzw. $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})^+$ und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}^+$ mit meist hoher Intensität auf.

(Fortsetzung s. S. 107)

Tabelle 3

¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Komplexe 20–26 in CD₃NO₂ (¹H: 100 MHz, 25 °C; δ in ppm, TMS int.; ³¹P: 90 MHz, 25 °C; δ in ppm, 85% H₃PO₄ ext.; *J* in Hz)

Komplex	δ(C ₃ R ₃)	<i>J</i> (PH)	δ(PR ₃)	<i>J</i> (PH)	δ(CH ₂)	<i>J</i> (PH)	<i>J</i> (RhH)	<i>J</i> (HH)	δ(ECH ₃)	<i>J</i> (PH)	<i>J</i> (RhH)	δ(PR ₃)	<i>J</i> (RHP)
20	5.67(dd) ^a	0.9	1.50(dd) ^b	10.8	3.03(ddd)	12.6	1.0	4.4	2.43(dd)	0.6	1.2	2.10(d)	119.9
21	5.65(dd) ^c	0.6	1.50(dd) ^a	10.9	3.97(ddd)	2.0	2.2	4.4	2.25(dd)	1.2	2.0	2.10(d)	102.0
22	5.13(dd) ^c	1.1	1.15(dd) ^d	14.4	4.70(ddd)	3.7	2.2	3.7	2.03(dd)	0.5	1.1	59.87(d)	154.8
23	1.92(d) ^e		1.38(dd) ^d	12.2	4.31(ddd)	2.4	2.6	3.6	2.09(d)		1.4		
24	5.90(d)	1.4	1.84(dd) ^f	12.2	3.93(dd)		3.8	3.8					
25	5.83(dd) ^e	1.3	1.83(dd) ^e	11.7	4.43(dd)		0.3	3.8	2.62(dd)	0.2	1.4	14.42 ^g	
26	6.00(dd) ^e	2.0	1.30(dd) ^h	14.8				3.8	2.57(d)		0.6	12.20 ^g	
			1.53(dd) ^h	13.9					2.65(s,br)			60.13 ^g	

^a *J*(RhH) 0.8 Hz. ^b *J*(RhH) 0.9 Hz. ^c *J*(RhH) 0.6 Hz. ^d 2 Signale für diastereotopie Methylgruppen von PP₃; *J*(HH) 5.4 Hz; δ(PCH) 1.94(m). ^e *J*(RhH) 0.4 Hz. ^f *J*(RhH) 0.7 Hz. ^g Quartettartiges Signal, dem ein Spektrentyp AA'XX' zugrunde liegt; *N* = *J*(AX) + *J*(AX') = 137.0 Hz. ^h 2 Signale für diastereotopie Methylgruppen von PP₃; *J*(HH) 7.0 Hz; δ(PCH) 2.48 (m).

Tabelle 4

¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Komplexe 27–34 in C₆D₆ (¹H: 100 MHz, 25 °C; δ in ppm, TMS int.; ³¹P: 90 MHz, 25 °C; δ in ppm, 85% H₃PO₄ ext.; J in Hz)

Komplex	δ(C ₅ R ₅)	J(PH)	J(RhH)	δ(PMe ₃)	J(PH)	J(RhH)	δ(CH ₂)	J(PH)	J(RhH)	J(HH)	δ(PR ₃)	J(RhP)
27	5.07(dd)	1.1	0.7	0.57(dd)	10.2	0.8	2.67(ddd)	7.8	0.4	1.5	2.37(d)	169.7
							3.97(dd)		0.6	1.5		
28	5.13(dd)	1.2	0.7	0.66(dd)	10.2	1.0	3.56(ddd)	10.6	1.0	1.0	2.29(d)	166.7
							4.88(dd)		2.0	1.0		
29	5.17(dd)	1.2	0.7	0.71(dd)	10.4	1.0	3.76(ddd)	10.5	0.8	0.8	2.31(d)	168.2
							5.18(ddd)	0.7	2.0	0.8		
30 ^a	5.41(dd)	1.4	0.6	1.32(dd)	10.3	1.0	3.54(ddd)	10.2	0.8	0.8	2.39(d)	174.2
							4.72(dd)		2.2	0.8		
31 ^b	5.18(dd)	1.2	0.6	0.88(dd)	10.0	1.0	3.53(m)				2.41(d)	175.7
							5.03(m)					
32	1.35(d)		0.4				3.88(dd)		2.5	0.7		
							4.93(dd)		0.3	0.7		
33	1.49(d)		0.4				4.09(dd)		2.3	4.9		
							5.09(dd)		0.3	4.9		
34	1.40(s,br)						4.08(dd)		2.5	0.8		
							5.07(d)			0.8		

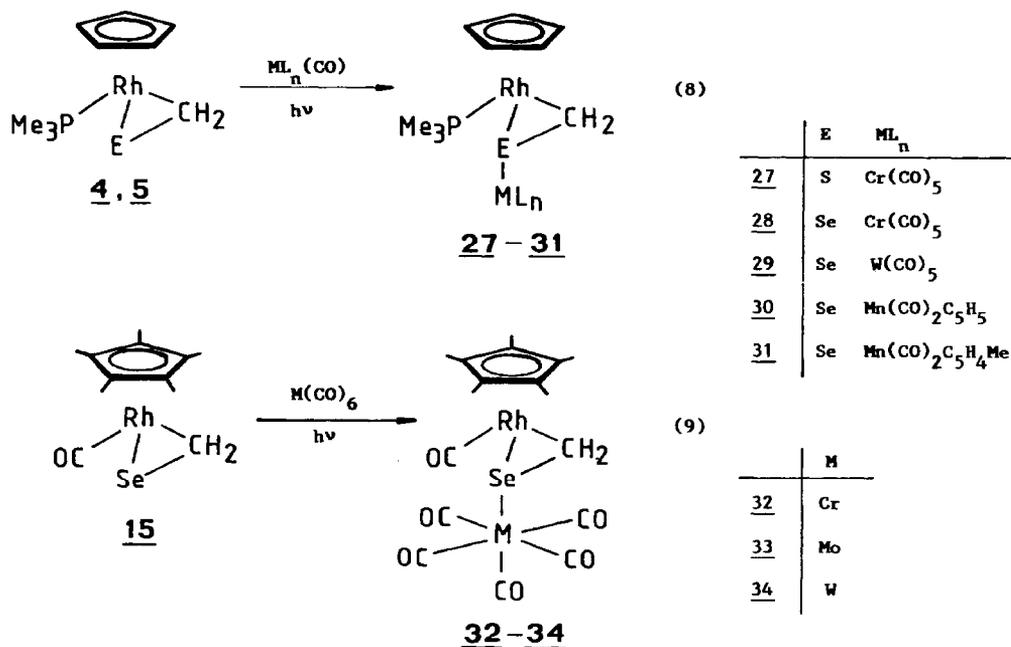
^a ¹H-NMR in (CD₃)₂CO; δ(C₅H₅Mn) 4.38(s), ^b δ(C₅H₄Me) 4.13(m) und 4.27(m), jeweils 2 H; δ(C₅H₄Me) 1.87(s).

Tabelle 5

¹³C-NMR-Daten der Komplexe **4**, **5**, **15**, **28** und **32–34** in C₆D₆ (200 MHz, 25 °C; δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	δ(C ₅ R ₅)	J(RhC)	δ(C ₅ Me ₅)	δ(PMe ₃)	J(PC)	δ(RhCO)	J(RhC)	δ(CH ₂ E)	J(PC)	J(RhC)	δ(M(CO) ₅)
4	86.50(s,br)		18.32(d)	18.32(d)	30.9			38.35(dd)	7.5	16.5	
5	86.44(s,br)		18.91(d)	18.91(d)	32.4			39.12(dd)	5.6	15.8	
15	101.44(d)	4.4	9.82(s)			189.22(d)	82.6	53.46(d)		20.8	
28	87.64(s)		17.94(d)	17.94(d)	32.5			43.06(dd)	7.9	22.3	218.50(s) ^b 222.83(s) ^c
32	102.53(s,br)		9.39(s)			188.72(d)	83.3	56.42(d)		21.1	217.84(s) ^b 222.53(s) ^c
33 ^a	104.71(d)	11.9	10.08(s)			190.85(d)	83.3	56.12(d)		18.2	218.64(s) ^b 224.23(s) ^c
34	102.47(d)	8.5	9.35(s)			189.11(d)	86.0	58.12(d)		18.2	199.34(s) ^b 199.59(s) ^c

^a Solvens: CD₃NO₂. ^b Für CO-Gruppen in äquatorialer Position. ^c Für CO-Gruppe in axialer Position.



Die ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten der Zweikernverbindungen **27–34** sind in Tab. 4 und 5 zusammengefasst. Für die CH_2 -Protonen der CH_2E -Brücke findet man wie in den ^1H -NMR-Spektren der Ausgangskomplexe **4, 5** und **15** zwei Signalgruppen, was die Diastereotopie dieser Protonen bestätigt. Damit scheidet zugleich wie in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{E})(\text{PR}_3)$ und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{E})(\text{CO})$ eine Ethen-artige Koordination des verbrückenden Chalcogenoformaldehyd-Liganden aus. Die ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **28** und **32–34** zeigen für die Kohlenstoffatome der $\text{M}(\text{CO})_5$ -Einheit jeweils 2 Signale ungefähr im Intensitätsverhältnis 4/1, die den vier äquatorialen und dem einen axialen CO-Liganden zuzuordnen sind. Die Werte der chemischen Verschiebung stimmen mit denen literaturbekannter $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexe gut überein [29]. Das Signal der am Rhodium gebundenen CO-Gruppe in **32–34** erscheint bei deutlich höherem Feld, wie es aufgrund der von Todd und Wilkinson gefundenen Daten [30] für $\text{Rh}(\text{CO})$ -Verbindungen auch zu erwarten ist.

Der Rhodium-Chrom-Zweikernkomplex **28** bildet sich überraschenderweise auch noch auf einem zweiten Weg. Wir hatten versucht, durch Zugabe von **5** zu einer durch Bestrahlung von $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ hergestellten Lösung von $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{THF})$ die Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Rh}(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-CH}_2\text{Se})\text{Cr}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_6]$ zu erhalten, konnten dabei jedoch nur **28** isolieren. Möglicherweise entsteht aus dem 16-Elektronen-Fragment $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2]$ durch Assoziation mit $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ oder einer anderen intermediär gebildeten Carbonylchrom-Verbindung zunächst ein Mehrkernkomplex, der unter den Reaktionsbedingungen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (oder $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$) abspaltet und zu der unerwarteten Produktbildung führt. Arbeiten von Domogatskaya et al. [31] könnten als Stütze für diese Vermutung dienen.

Die Darstellung einer dreikernigen Verbindung des Typs $[\text{Rh}](\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-CH}_2\text{Se})[\text{Cr}](\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-CH}_2\text{Se})[\text{Rh}]$ mit $[\text{Rh}] = \text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Rh}$ und $[\text{Cr}] = \text{Cr}(\text{CO})_4$ ist uns nicht gelungen. Beim Bestrahlen einer THF-Lösung von **28** findet nur eine sehr

geringe CO-Entwicklung statt, was darauf hinweist, dass sich die gewünschte Zwischenstufe $[C_5H_5(PMe_3)Rh(\mu-\eta^1, \eta^2-CH_2Se)Cr(CO)_4]$ nicht (oder nur in sehr kleiner Menge) bildet. Bei Zugabe von $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_2Se)(PMe_3)$ (**5**) zu der bestrahlten Lösung findet keine Reaktion statt. Auch bei Einwirkung von **5** auf $Cr(CO)_4(CH_3CN)_2$ in THF entsteht nicht der gewünschte Dreikernkomplex, sondern lediglich in einer Ausbeute von ca. 25% die Heterometall-Zweikernverbindung **28**. Der Selenoformaldehyd-Komplex kann als Ligand offenbar nur eine CO-Gruppe des Chromhexacarbonyls ersetzen, was auch mit dem Scheitern von Versuchen, aus $Cr(CO)_4(CH_3CN)_2$ oder $Cr(CO)_4(nor-C_7H_8)$ und $C_5H_5Co(\eta^2-CS_2)(PMe_3)$ eine Co-Cr-Co-Dreikernverbindung darzustellen [32], übereinstimmt.

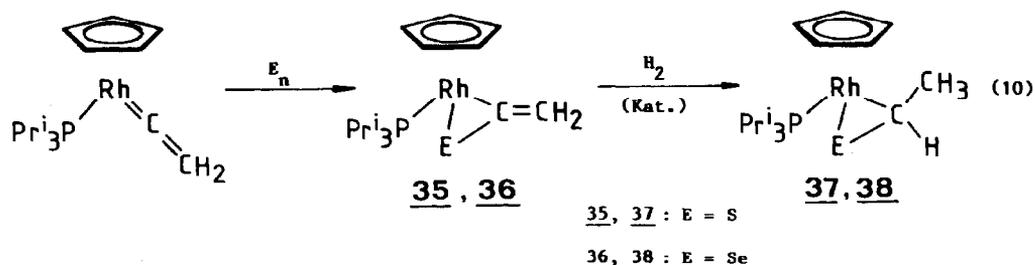
Synthese der Thio- und Selenoacetaldehyd-Komplexe $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_3CHE)(PPr_3^i)$ (E = S, Se)

Thio- und Selenoacetaldehyd sind ebenso wie CH_2S und CH_2Se extrem reaktiv und daher in monomerer Form nur als sehr kurzlebige Teilchen in der Gasphase PE-spektroskopisch nachweisbar [2c,3a,33 *]. Ihre Erzeugung in der Koordinationssphäre des Rhodiums auf gleiche Weise, wie es für CH_2S und CH_2Se mit der Darstellung von **4**, **5** oder **14**, **15** gelang, war nicht möglich, da die dafür benötigten Ausgangsverbindungen $C_5H_5Rh(CHXCH_3)(PMe_3)X$ bzw. $C_5Me_5Rh(CHXCH_3)(CO)X$ (X = Br, I) nicht zur Verfügung standen. Die Versuche zu ihrer Darstellung ausgehend von $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$ bzw. $C_5Me_5Rh(CO)_2$ und CH_3CHX_2 waren erfolglos geblieben [34].

Aud die Umsetzung des aus $C_5H_5Rh(CH=CH_2)(PPr_3^i)Cl$ und HCl erhaltenen Komplexes $C_5H_5Rh(CHClCH_3)(PPr_3^i)Cl$ [35] mit NaSH oder Na_2S führte nicht zum Ziel. Statt einer nucleophilen Substitution von Cl^- durch SH^- oder S^{2-} am α -C-Atom von $C_5H_5Rh(CHClCH_3)(PPr_3^i)Cl$ erfolgte eine Abspaltung von HCl aus dem α -Chlorethyl-Liganden und die Umwandlung desselben in eine Vinylgruppe. Die Anionen SH^- und S^{2-} wirkten also als Basen und bildeten die zur Darstellung von $C_5H_5Rh(CHClCH_3)(PPr_3^i)Cl$ verwendete Ausgangsverbindung $C_5H_5Rh(CH=CH_2)(PPr_3^i)Cl$ zurück.

Die Synthese von $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_3CHE)(PPr_3^i)$ (**37**, **38**) gelang schliesslich auf einem völlig anderen Weg. Der Vinyliden-Komplex $C_5H_5Rh(=C=CH_2)(PPr_3^i)$, der ausgehend von *trans*- $[RhCl(C_2H_2)(PPr_3^i)_2]$ und NaC_5H_5 entsteht [36], reagiert als Nucleophil nicht nur mit HCl zu $C_5H_5Rh(CH=CH_2)(PPr_3^i)Cl$, sondern auch mit Schwefel, Selen und Tellur zu den Thio-, Seleno- und Telluroketen-Verbindungen $C_5H_5Rh(\eta^2-EC=CH_2)(PPr_3^i)$ [37]. Die katalytische Hydrierung dieser Verbindungen mit E = S (**35**) und E = Se (**36**) und $RhCl(PPh_3)_3$ als Katalysator führt in guten Ausbeuten zu den Thio- und Selenoacetaldehyd-Komplexen **37** und **38** (Gl. 10). $C_5H_5Rh(\eta^2-TeC=CH_2)(PPr_3^i)$ reagiert unter gleichen Bedingungen mit $H_2/RhCl(PPh_3)_3$ unter Abspaltung von Tellur zu $C_5H_5Rh(=C=CH_2)(PPr_3^i)$.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



Form 7

Die Verbindungen **37** und **38** sind rotbraune, kurzzeitig luftstabile, kristalline Feststoffe, die ausser in Alkoholen in den üblichen organischen Solvenzien gut bis sehr gut löslich sind. Ihre korrekte Zusammensetzung ist durch Elementaranalysen und Massenspektren belegt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (genaue Angabe siehe Experimenteller Teil) zeigen neben den Resonanzen der C_5H_5 - und CH_3CHE -Protonen zwei Signale für die CH_3 -Protonen des Triisopropylphosphanliganden, was deren Diastereotopie belegt.

Im Gegensatz zu den Thio- und Selenoformaldehyd-Komplexen $\text{C}_5\text{R}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{E})(\text{L})$ besitzen die Verbindungen **37** und **38** mit dem Rhodiumatom und dem α -C-Atom des CH_3CHE -Liganden zwei Chiralitätszentren. Es könnten daher bei der Hydrierung zwei Enantiomerenpaare gebildet werden, von denen jedoch nur eines entsteht. Die beiden möglichen Konfigurationsisomere sind in Fig. 1 anhand von Newman-Projektionsformeln dargestellt. In **A** steht das Methinproton der CH_3CHE -Gruppierung *syn* zum Phosphanliganden, in **B** *syn* zum Cyclopentadienylring.

Einen Hinweis darauf, ob **A** oder **B** vorliegt, gibt die für das CH_3CHE -Methinproton im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gefundene PH-Kopplungskonstante. In Molekülen mit einem Atomgerüst des Typs H-C-M-P hängt der Wert für $^3J(\text{PH})$ entscheidend vom Diederwinkel ϕ ab. Die Kopplungskonstante sollte gross sein, wenn das Phosphor- und das Wasserstoffatom sich entweder in einer *syn*- oder einer *anti*-coplanaren Anordnung befinden [38]. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{PPr}_3)_2\text{I}$ [10] und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CHClCH}_3)(\text{PPr}_3)_2\text{Cl}$ [35] werden für das *anti*-coplanar zum Phosphoratom stehende Proton des Alkyliganden PH-Kopplungskonstanten von 6.8 bzw. 6.4 Hz gefunden. Die entsprechenden Werte für **37** (5.8 Hz) und **38** (6.2 Hz) liegen in der gleichen Grössenordnung; sie deuten damit auf eine Struktur, wie in **A** gezeichnet, hin. Die Ursache dafür, dass bei der Hydrierung von **35** und **36** nur dieses Konfigurationsisomer gebildet wird, könnte sein, dass die Wechselwirkung der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung des Chalcogenoketens mit dem Katalysatorzentrum sterisch dann begünstigt ist, wenn sie von der dem Cyclopentadienylring gegenüberliegenden Seite erfolgt.

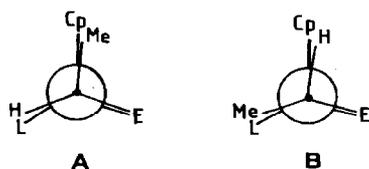


Fig. 1. Konfigurationsisomere der Komplexe **37**, **38** ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{L} = \text{PPr}_3$, $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$).

Dem Komplex **37**, der unseres Wissens der erste Übergangsmetallkomplex mit Thioacetaldehyd als Ligand ist [12], haben Buchwald und Mitarbeiter [39] in jüngster Zeit mit der Verbindung $(C_5H_5)_2Zr(\eta^2-CH_3CHS)(PMe_3)$ (**39**) einen zweiten Vertreter mit der Struktureinheit $M(\eta^2-CH_3CHS)$ an die Seite gestellt. Die Synthese von **39** und $(C_5H_5)_2Zr(\eta^2-C_6H_5CHS)(PMe_3)$ (**40**) gelingt ausgehend von $(C_5H_5)_2Zr(CH_3)_2$ und RCH_2SH ($R = Me, Ph$), wobei $(C_5H_5)_2Zr(CH_3)(SCH_2R)$ vermutlich als Zwischenstufe auftritt. Die mit **40** vergleichbare Wolframverbindung $W(C_6H_5CHS)(CO)_5$ liegt in Lösung interessanterweise als Gleichgewichtsgemisch einer monohapto- und einer dihapto-gebundenen Form vor, wobei das Gleichgewicht mit steigender Temperatur zur Seite des η^1 -Isomeren verschoben wird [40]. Eine ähnliche Umlagerung ist für **37** und **38** nicht nachweisbar.

Molekülstrukturen von $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_2Se)(PMe_3)$ (**5**) und $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_3CHSe)(PPr_3^i)$ (**38**)

Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalysen (für wichtige Abstände und Winkel siehe Tab. 6) sind die Rhodium-Zentralatome in beiden Komplexen pseudo-trigonal-planar koordiniert, wobei die Koordinationsebene von den Mittelpunkten D1 und D2 der Selenoaldehydliganden und der Cyclopentadienylringe, sowie vom Phosphoratom gebildet wird (siehe Fig. 2). Die von D1/D2 und P eingeschlossenen Winkel weichen aber z.T. beträchtlich vom 120° -Standard ab, worin sich unmittelbar die grössere Raumerfüllung der Phosphane und des Fünfrings widerspiegelt. Die Selenoaldehydliganden stehen in sehr guter Näherung senkrecht zur genannten Koordinationsebene, von der die Rhodiumatome nur 0.03 Å abweichen.

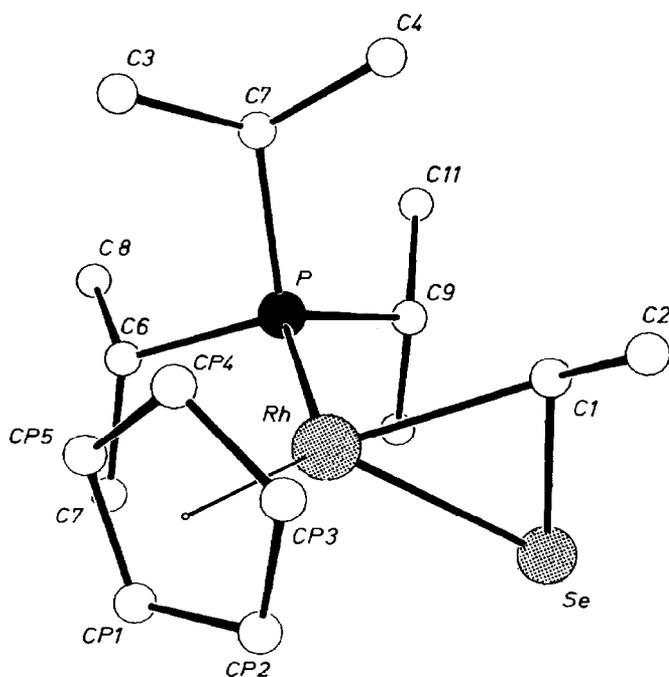


Fig. 2. Struktur des Selenoacetaldehyd-Komplexes **38** im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP, Atome mit willkürlichen Radien, H-Atome der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen).

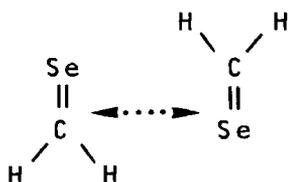


Fig. 3. Fehlordnung des Selenoformaldehyd-Liganden in **5**.

In **5** liegt der Selenoformaldehyd-Ligand fehlgeordnet in zwei alternativen Lagen vor, wobei die Se- und C-Atome annähernd übereinanderliegen (siehe Fig. 3). Aus diesem Grund können über die genauen Strukturparameter des koordinierten Selenoformaldehyds keine weitergehenden Angaben gemacht werden. In **38** ist der Se–C(1)-Bindungsabstand mit 1.917(5) Å nur wenig kürzer als die Se–C-Einfachbindung in $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ (1.98 Å) [41], was als wichtiges Indiz dafür zu werten ist, dass die Bindungsverhältnisse wahrscheinlich am besten entsprechend einem Metall-selenacyclopropan zu beschreiben sind. Eine ähnliche Situation trifft auch für die MCSe-Einheiten in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\eta^2\text{-CH}_2\text{Se})(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$ [17] und $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-CH}_2\text{Se})$ [24a] zu. In $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\eta^2\text{-CH}_2\text{Se})(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$ wird ein Se–C-Abstand von 1.879(6) Å [17] und in $[\text{W}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_5\text{CHSe})(\text{CO})_5]$ ein solcher von 1.864(13) Å [42] gefunden. Der Abstand des Rhodiums zum Phosphoratom des Phosphanliganden ist mit 2.243(2) Å in **5** und 2.276(1) Å in **38** sehr ähnlich wie in $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_5)(\text{PMe}_3)\text{I}]^+$ (2.246(5) Å) [10] bzw. in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-SeC=CH}_2)(\text{PPr}_3)$ (2.287(3) Å) [37].

Schlussbemerkung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass Rhodiumkomplexe mit Chalcogenoformaldehyd-Liganden CH_2E (E = S, Se, Te) ausgehend von entsprechenden Carbenoidmetall-Vorstufen wie z.B. $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{PR}_3)\text{I}$ und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCH}_2\text{I}(\text{CO})\text{I}$ in einfacher Weise und in guten Ausbeuten zugänglich sind. Das entwickelte Syntheseprinzip lässt sich auch auf andere Übergangsmetalle ausdehnen, wie unsere eigenen Arbeiten am Cobalt [12,15] und die Untersuchungen von Roper [18] am Osmium belegen. Die Fixierung von Thio- und Selenoacetaldehyd kann, zumindest für $\text{M} = \text{Co}$ [12,15], auf ähnlichem Wege erfolgen, ist jedoch auch, wie die Darstellung der Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_3\text{CHE})(\text{PPr}_3)$ illustriert, ausgehend von Thio- und Selenoketen-Metallverbindungen durch Hydrierung möglich.

Die Bindungsverhältnisse in den hier beschriebenen Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{E})(\text{PR}_3)$, $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{E})(\text{L})$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_3\text{CHE})(\text{PPr}_3)$ sind am besten im Sinn einer $\text{Rh}\overline{\text{C}}\text{E}$ -Dreiringstruktur zu beschreiben. Die Thio-, Seleno- und Telluroaldehyde sind offensichtlich gute π -Akzeptorliganden und vor allem an elektronenreichen Metallzentren wie Rhodium(I) sehr fest koordiniert. Das Chalcogenatom des $\text{Rh}\overline{\text{C}}\text{E}$ -Dreirings ist ausgeprägt nucleophil, was nicht nur in der Methylierung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{E})(\text{PR}_3)$ und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{Se})(\text{CO})$ zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{ECH}_3)(\text{PR}_3)]^+$ und $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{SeCH}_3)(\text{CO})]^+$, sondern auch in der Bildung der Heterometall-Zweikernverbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Rh}(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-CH}_2\text{E})\text{ML}_n]$ und $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})\text{Rh}(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-CH}_2\text{Se})\text{ML}_n]$ mit $\text{ML}_n = \text{M}(\text{CO})_5$ (M = Cr, Mo, W) und

$\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) zum Ausdruck kommt. Die Beobachtung, dass neutrale Metallkomplexe mit CH_2E und RCHE ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) als Liganden vermutlich allgemein die Fähigkeit besitzen, mit Hilfe des Chalcogenatoms E als Zweielektronen-Donoren zu fungieren und so CH_2E -verbrückte Zweikernverbindungen zu bilden, wird durch die schon erwähnten Ergebnisse von Herrmann [24] und Herberhold [25] sowie durch neuere Arbeiten von Fischer [43] bestätigt. Die Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\eta^2\text{-CH}_2\text{S})(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\eta^2\text{-CH}_2\text{Se})(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$ scheinen dazu nicht in der Lage zu sein [7,17], was möglicherweise auf die durch die positive Ladung bedingte geringere Elektronendichte am Chalcogenatom des Dreirings zurückzuführen ist.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPr}_3^i)$ [22], **1** [10], **12**, **13** [13], **18** [13], **35**, **36** [37], NaSH [47], NaSeH [48] und NaTeH [49] erfolgte nach Literaturangaben. Schmelzpunkte durch DTA. Leitfähigkeitswerte Λ in Nitromethan.

Darstellung von (η^5 -Cyclopentadienyl)(dimethylphenylphosphan)iodo(iodmethyl)rhodium(III) (2)

Eine Lösung von 167.1 mg (0.5 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})$ in 4 ml Ether/Pentan (1/1) wird tropfenweise mit 0.1 ml (1.24 mmol) CH_2I_2 versetzt. Nach Beendigung der sofort einsetzenden Gasentwicklung wird noch 30 min gerührt, der gebildete Niederschlag abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach Umkristallisation aus THF/Pentan resultiert ein dunkelbrauner, mikrokristalliner Feststoff. Ausbeute 281 mg (98%). Smp. 119°C (Zers.). (Gef.: C, 29.40; H, 3.13; Rh, 18.50; Mol.-Gew. 574 (MS). $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{I}_2\text{PRh}$ ber.: C, 29.30; H, 3.16; Rh, 17.93%, Mol.-Gew. 573.98).

Darstellung von (η^5 -Cyclopentadienyl)iodo(iodmethyl)(triisopropylphosphan)rhodium(III) (3)

Eine Lösung von 213.7 mg (0.60 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPr}_3^i)$ in 6 ml Ether/Pentan (2/1) wird mit 0.2 ml (2.48 mmol) CH_2I_2 versetzt und 10 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die flüchtigen Bestandteile abgezogen und der verbleibende Rückstand solange mit Pentan gewaschen, bis die Waschlösung farblos ist. Nach Umkristallisation aus THF/Pentan erhält man einen rotbraunen, mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 222 mg (62%). Smp. 66°C (Zers.). (Gef.: C, 30.44; H, 4.94; Rh, 16.62; Mol.-Gew. 596 (MS). $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{I}_2\text{PRh}$ ber.: C, 30.23; H, 4.73; Rh, 17.26%, Mol.-Gew. 596.07).

Darstellung der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{E})(\text{PR}_3)$ (4–11)

Eine Lösung von 359.0 mg (0.70 mmol) **1** (bzw. 160 mg (0.27 mmol) **2** bzw. 258.2 mg (0.45 mmol) **3**) in 10 ml THF wird jeweils mit einem Überschuß (ca. 3–5 mmol) von frisch hergestelltem NaSH , NaSeH oder NaTeH in THF versetzt. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur (genaue Angabe der Reaktionszeit siehe unten) wird die Lösung filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Der verbleibende Rückstand wird in ca. 10 ml Benzol gelöst, die Lösung

wird filtriert und über Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe IV) mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Nach Abziehen des Solvens vom Eluat wird der Rückstand in ca. 15 ml Pentan gelöst, die Lösung auf wenige ml eingengt und das Produkt durch Abkühlen auf -78°C auskristallisiert. Die Kristalle werden abfiltriert, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^2\text{-thioformaldehyd})(\text{trimethylphosphan})\text{rhodium(I)}$ (4).
Reak.-Zeit 23 h. Gelber kristalliner Feststoff. Ausbeute 109 mg (53%). Smp. $93\text{--}94^\circ\text{C}$ (Zers.). (Gef.: C, 36.90; H, 5.42; Rh, 35.15; S, 10.85. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{PRhS}$ ber.: C, 37.25; H, 5.56; Rh, 35.46; S, 11.05%). MS: m/e (I_r) 290 (68; M^+), 244 (100; $M^+ - \text{CH}_2\text{S}$), 214 (3; $M^+ - \text{PMe}_3$), 168 (36; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$).

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^2\text{-selenoformaldehyd})(\text{trimethylphosphan})\text{rhodium(I)}$ (5).
Reak.-Zeit 18 h. Dunkelroter kristalliner Feststoff. Ausbeute 217 mg (92%). Smp. 100°C (Zers.). (Gef.: C, 32.67; H, 5.02; Rh, 30.35; Se, 23.30. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{PRhSe}$ ber.: C, 32.07; H, 4.78; Rh, 30.53; Se, 23.43%). MS: m/e (I_r) 338 (46; M^+), 262 (2; $M^+ - \text{PMe}_3$), 244 (100; $M^+ - \text{CH}_2\text{Se}$), 168 (40; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$).

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^2\text{-telluroformaldehyd})(\text{trimethylphosphan})\text{rhodium(I)}$ (6).
Reak.-Zeit 4.5 h. Dunkelgrüner kristalliner Feststoff. Ausbeute 65 mg (24%). Smp. 50°C (Zers.). (Gef.: C, 28.05; H, 4.29; Rh, 26.08; Te, 33.57. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{PRhTe}$ ber.: C, 28.03; H, 4.18; Rh, 26.68; Te, 33.08%). MS: m/e (I_r) 388 (100; M^+), 244 (85; $M^+ - \text{CH}_2\text{Te}$), 168 (71; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$).

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{dimethylphenylphosphan})(\eta^2\text{-thioformaldehyd})\text{rhodium(I)}$ (7).
Reak.-Zeit 24 h. Gelber kristalliner Feststoff. Ausbeute 26 mg (17%). Smp. 82°C (Zers.). (Gef.: C, 47.50; H, 5.34; Rh, 28.76. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{PRhS}$ ber.: C, 47.74; H, 5.15; Rh, 29.22%). MS: m/e (I_r) 352 (32; M^+), 306 (100; $M^+ - \text{CH}_2\text{S}$), 168 (25; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$).

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{dimethylphenylphosphan})(\eta^2\text{-selenoformaldehyd})\text{rhodium(I)}$ (8).
Reak.-Zeit 20 h. Dunkelroter kristalliner Feststoff. Ausbeute 151 mg (84%). Smp. 76°C (Zers.). (Gef.: C, 42.21; H, 4.64; Rh, 25.88. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{PRhSe}$ ber.: C, 42.13; H, 4.55; Rh, 25.78%). MS: m/e (I_r) 400 (26; M^+), 306 (100; $M^+ - \text{CH}_2\text{Se}$), 168 (22; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$).

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^2\text{-thioformaldehyd})\text{triisopropylphosphanrhodium(I)}$ (9).
Reak.-Zeit 24 h. Gelber kristalliner Feststoff. Ausbeute 29 mg (29%). Smp. 83°C (Zers.). (Gef.: C, 48.50; H, 7.56; Rh, 27.21. $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{PRhS}$ ber.: C, 48.13; H, 7.54; Rh, 27.49%). MS: m/e (I_r) 374 (53; M^+), 328 (100; $M^+ - \text{CH}_2\text{S}$), 168 (34; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$).

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^2\text{-selenoformaldehyd})\text{triisopropylphosphanrhodium(I)}$ (10).
Reak.-Zeit 8 h. Dunkelroter kristalliner Feststoff. Ausbeute 56 mg (49%). Smp. 95°C (Zers.). (Gef.: C, 42.67; H, 6.98; Rh, 24.70. $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{PRhSe}$ ber.: C, 42.77; H, 6.70; Rh, 24.43%). MS: m/e (I_r) 422 (44; M^+), 328 (94; $M^+ - \text{CH}_2\text{Se}$), 168 (34; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$).

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^2\text{-telluroformaldehyd})\text{triisopropylphosphanrhodium(I)}$ (11).
Reak.-Zeit 4 h. Dunkelgrüner kristalliner Feststoff. Ausbeute 50 mg (40%). Smp. 54°C (Zers.). (Gef.: C, 38.69; H, 7.10; Rh, 22.48. $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{PRhTe}$ ber.: C, 38.34; H, 7.00; Rh, 21.90%). MS: m/e (I_r) 472 (51; M^+), 328 (100; $M^+ - \text{CH}_2\text{Te}$), 168 (49; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$).

Darstellung der Komplexe $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{E})(\text{CO})$ (14–16)

Eine Lösung von 268.5 mg (0.50 mmol) 12 in 7 ml THF wird jeweils mit einem

Überschuss (ca. 3–5 mmol) von frisch hergestelltem NaSH, NaSeH oder NaTeH versetzt. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur (genaue Angabe der Reaktionszeit siehe unten) wird die Lösung filtriert, das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand zweimal mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanextrakte werden eingeeengt, der Rückstand in ca. 3 ml Benzol gelöst und die Lösung über Al₂O₃ (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe IV) mit Benzol/Pentan 1/1 chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird aus Pentan umkristallisiert.

(Carbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^2 -thioformaldehyd)rhodium(I) (14).
Reak.-Zeit 10 h. Gelber kristalliner Feststoff. Ausbeute 34 mg (22%). Smp. 96 °C (Zers.). (Gef.: C, 46.22; H, 5.75; Rh, 32.47. C₁₂H₁₇ORhS ber.: C, 46.16; H, 5.49; Rh, 32.96%). MS: *m/e* (*I_r*) 312 (37; *M*⁺), 284 (71; *M*⁺ – CO), 282 (45; C₅Me₅(CS)Rh⁺), 238 (100; C₅Me₅Rh⁺). IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2010 cm⁻¹.

(Carbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^2 -selenoformaldehyd)rhodium (15).
Reak.-Zeit 3 h. Roter kristalliner Feststoff. Ausbeute 132 mg (73%). Smp. 122 °C (Zers.). (Gef.: C, 40.44; H, 4.89; Rh, 28.41. C₁₂H₁₇ORhSe ber.: C, 40.13; H, 4.77; Rh, 28.65%). MS: *m/e* (*I_r*) 360 (49; *M*⁺), 332 (100; *M*⁺ – CO), 266 (14; *M*⁺ – CH₂Se), 238 (78; C₅Me₅Rh⁺). IR (Nujol): $\nu(\text{CO})$ 2010 cm⁻¹.

(Carbonyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^2 -telluroformaldehyd)rhodium(I) (16).
Reak.-Zeit 4 h. Grüner kristalliner Feststoff. Wegen der leichten Zersetzlichkeit wurde die Verbindung durch die IR- und NMR-Daten (Tab. 2) sowie durch das Massenspektrum charakterisiert. MS: *m/e* (*I_r*) 410 (44; *M*⁺), 382 (51, *M*⁺ – CO), 238 (100, C₅Me₅Rh⁺). IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2005 cm⁻¹.

Darstellung von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphit)(η^2 -selenoformaldehyd)rhodium(I) (17)

Eine Lösung von 200.0 mg (0.32 mmol) **13** in 7 ml THF wird mit einem Überschuss (ca. 3 mmol) NaSeH versetzt und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **14**–**16** beschrieben. Man erhält einen dunkelroten kristallinen Feststoff. Ausbeute 34 mg (15%). Smp. 73 °C (Zers.). (Gef.: C, 37.45; H, 5.87; Rh, 22.95. C₁₄H₂₆O₃PRhSe ber.: C, 36.94; H, 5.76; Rh, 22.61%). MS: *m/e* (*I_r*) 456 (73; *M*⁺), 362 (100; *M*⁺ – CH₂Se), 238 (68; C₅Me₅Rh⁺). ³¹P-NMR (C₆D₆): δ 143.62(d), *J*(RhP) 288.8 Hz.

Darstellung von Di(μ -bromo)bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(μ -selenido)dirhodium(III) (19)

Eine Lösung von 103 mg (1.0 mmol) frisch hergestelltem NaSeH in 3 ml THF wird mit 272.8 mg (0.53 mmol) **18** versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit Benzol extrahiert. Aus den vereinigten Extrakten erhält man nach Abziehen des Solvens einen schwarzen, mikrokristallinen Feststoff, der mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 120 mg (64%). Smp. 65 °C (Zers.). (Gef.: C, 33.88; H, 4.32. C₂₀H₃₀Br₂Rh₂Se ber.: C, 33.56; H, 4.22%). MS: *m/e* (*I_r*) 714 (100; *M*⁺), 634 (24; *M*⁺ – Se), 396 (54; C₅Me₅RhBr₂⁺), 318 (62; C₅Me₅RhSe⁺), 238 (88; C₅Me₅Rh⁺). ¹H-NMR (C₆H₆): δ (C₅Me₅) 1.73(d), *J*(RhH) 0.3 Hz.

Darstellung der Komplexe [C₅R₅Rh(η^2 -CH₂ECH₃)(L)]PF₆ (**20**, **21**, **23**)

Eine Lösung von 0.24 mmol **4**, **5** bzw. **15** in 5 ml Ether wird tropfenweise mit

einer äquimolaren Menge (28.6 μl) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ versetzt. Es bildet sich sehr rasch ein öliges Niederschlag, der nach 5 min Rühren durch Dekantieren von der überstehenden Lösung getrennt, mit Ether und Pentan gewaschen und im Vakuum von Solvensresten befreit wird. Der Rückstand wird in 3 ml Methanol gelöst und die Lösung mit ca. 100 mg NH_4PF_6 versetzt. Es bildet sich ein dunkler Niederschlag, der von der Mutterlauge getrennt und danach in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst wird. Die Lösung wird filtriert, das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Aceton/Pentan umkristallisiert. Man erhält einen gelben (**20**) bzw. roten (**21**, **23**) mikrokristallinen Feststoff.

(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^2 -(methylthio)methyl](trimethylphosphan)rhodium-hexafluorophosphat (**20**). Ausbeute 56 mg (51%). Zers. Pkt. 162°C . Λ $51\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}$. (Gef.: C, 27.03; H, 4.31; Rh, 22.80. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{P}_2\text{RhS}$ ber.: C, 26.68; H, 4.25; Rh, 22.86%).

(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^2 -(methylseleno)methyl](trimethylphosphan)rhodiumhexafluorophosphat (**21**). Ausbeute 69 mg (58%). Zers. Pkt. 140°C . Λ $44\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}$. (Gef.: C, 24.50; H, 3.73; Rh, 20.60. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{P}_2\text{PhSe}$ ber.: C, 24.16; H, 3.85; Rh, 20.70%).

(Carbonyl)[η^2 -(methylseleno)methyl](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodiumhexafluorophosphat (**23**). Ausbeute 51 mg (41%). Zers. Pkt. 73°C . Λ $40\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}$. (Gef.: C, 29.78; H, 4.04; Rh, 19.40. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{OPRhSe}$ ber.: C, 30.08; H, 3.88; Rh, 19.82%). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2060 cm^{-1} .

Darstellung von (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^5 -(methylseleno)methyl](triisopropylphosphan)rhodium-hexafluorophosphat (**22**). Analog wie für **21** beschrieben, ausgehend von **10** unter Verwendung von MeI (15.1 μl ; 0.24 mmol) an Stelle von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$. Rote Kristalle. Ausbeute 63 mg (45%). Zers. Pkt. 147°C . Λ $47\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}$. (Gef.: C, 32.89; H, 5.47; Rh, 17.52. $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{P}_2\text{RhSe}$ ber.: C, 33.06; H, 5.37; Rh, 17.52%).

Darstellung der Komplexe [$\text{C}_5\text{H}_5(\text{PR}_3)\text{Rh}(\mu\text{-ECH}_3)]_2(\text{PF}_6)_2$ (**24**, **25**)

Eine Lösung von 0.37 mmol **4** bzw. **5** in 5 ml Ether wird tropfenweise solange mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ versetzt, bis keine Niederschlagsbildung mehr zu beobachten ist (ca. 1 mmol Säure). Die Mutterlauge wird abdekantiert, der Rückstand mehrmals mit Ether und Pentan gewaschen und sorgfältig im Vakuum getrocknet. Das Umfällen mit NH_4PF_6 in die PF_6^- -Salze erfolgt analog wie für **20**, **21**, **23** beschrieben. Man erhält einen orangefarbenen (**24**) bzw. roten (**25**) mikrokristallinen Feststoff.

Bis[(η^5 -cyclopentadienyl)(μ -methylthiolato)(trimethylphosphan)rhodium]-bis(hexafluorophosphat) (**24**). Ausbeute 114 mg (70%). Zers. Pkt. 137°C . Λ $168\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}$. (Gef.: C, 24.74; H, 3.73; Rh, 23.10. $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{F}_{12}\text{P}_4\text{Rh}_2\text{S}_2$ ber.: C, 24.79; H, 3.93; Rh, 23.60%). ^{13}C -NMR (CD_3NO_2): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 96.04 (s,br); $\delta(\text{SMe})$ 27.71(s); $\delta(\text{PMe}_3)$ 18.84(d), $J(\text{PC})$ 36.4 Hz.

Bis[(η^5 -cyclopentadienyl)(μ -methylselenido)(trimethylphosphan)rhodium]-bis(hexafluorophosphat) (**25**). Ausbeute 70 mg (39%). Zers. Pkt. 201°C . Λ $165\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}$. (Gef.: C, 22.27; H, 3.65; Rh, 21.00. $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{F}_{12}\text{P}_4\text{Rh}_2\text{Se}_2$ ber.: C, 22.38; H, 3.55; Rh, 21.30%).

Darstellung von Bis[(η^5 -cyclopentadienyl)(μ -methylselenido)(triisopropylphosphan)rhodium]-bis(tetrafluoroborat) (**26**)

Analog wie für **25** beschrieben, ausgehend von **10** unter Verwendung von 50%iger

etherischer HBF_4 -Lösung an Stelle von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Nach dem Trocknen im Vakuum ist ein Umfällen nicht nötig. Man erhält einen roten mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 32 mg (17%). Zers. Pkt. 183°C . Λ $162\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\ \text{mol}^{-1}$. (Gef.: C, 35.74; H, 6.00; Rh, 20.72. $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{B}_2\text{F}_8\text{P}_2\text{Rh}_2\text{Se}_2$ ber.: C, 35.39; H, 5.74; Rh, 20.21%).

Darstellung der Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Rh}(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-CH}_2\text{E})\text{ML}_n]$ (27–31)

Eine Lösung von 1.00 mmol $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) bzw. $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) in 50 ml THF wird bis zum Ende der CO-Entwicklung (ca. 2–3 h) mit einer Quecksilberdampf Lampe Philips HPK 125 W bestrahlt. Nach Zugabe von 87.0 mg (0.30 mmol) **4** bzw. 101.1 mg (0.30 mmol) **5** wird die Lösung bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand dreimal mit Benzol extrahiert, die vereinigten Extrakte werden im Vakuum auf wenige ml eingengt und das Konzentrat wird über Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe IV) chromatographiert. Die mit Benzol/Pentan 1/1 erhaltene Fraktion wird im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig Pentan gelöst und die Lösung auf -78°C gekühlt. Die nach zumeist längerem Stehen gebildeten Kristalle werden abfiltriert, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{trimethylphosphan})\text{rhodium}](\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-thioformaldehyd})[\text{pentacarbonylchrom}]$ (27). Gelbe Kristalle. Ausbeute 43 mg (20%). Smp. 96°C (Zers.). (Gef.: C, 35.16; H, 3.55. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{CrO}_5\text{PRhS}$ ber.: C, 34.87; H, 3.34%). MS: m/e (I_r) 482 (6; M^+), 454, 426, 398, 370, 342 ($M^+ - 5\text{CO}$), 290 (54; $M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$), 244 (100; $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Rh}^+$), 168 (47; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$). IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2050(w), 1975(w), 1935(vs), 1930(vs), 1920(s) cm^{-1} .

$[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{trimethylphosphan})\text{rhodium}](\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-selenoformaldehyd})[\text{pentacarbonylchrom}]$ (28). Orangerote Kristalle. Ausbeute 94 mg (59%). Smp. 128°C (Zers.). (Gef.: C, 32.19; H, 3.27; Cr, 10.00; Rh, 19.10. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{CrO}_5\text{PRhSe}$ ber.: C, 31.78; H, 3.05; Cr, 9.83; Rh, 19.45%). MS: m/e (I_r) 530 (1; M^+), 502, 474, 446, 418, 390 ($M^+ - 5\text{CO}$), 338 (40; $M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$), 244 (100; $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Rh}^+$), 168 (46; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$). IR (THF): $\nu(\text{CO})$ 2050(s), 1980(vs), 1930(vs), 1900(vs) cm^{-1} .

$[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{trimethylphosphan})\text{rhodium}](\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-selenoformaldehyd})[\text{pentacarbonylwolfram}]$ (29). Orangerote Kristalle. Ausbeute 56 mg (28%). Smp. 131°C (Zers.). (Gef.: C, 25.66; H, 2.31; Rh, 15.26; Se, 12.05; W, 27.75. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{PRhSeW}$ ber.: C, 25.44; H, 2.44; Rh, 15.57; Se, 11.95; W, 27.82%). MS: m/e (I_r) 662 (1; M^+), 550 (1; $M^+ - 4\text{CO}$), 522 (6; $M^+ - 5\text{CO}$), 338 (28; $M^+ - \text{W}(\text{CO})_5$), 244 (100; $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Rh}^+$), 168 (47; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$). IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 1985(vs), 1930(s), 1925(s), 1910(w) cm^{-1} .

$[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{trimethylphosphan})\text{rhodium}](\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-selenoformaldehyd})[\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{mangan}]$ (30). Dunkelrote Kristalle. Ausbeute 134 mg (87%). Smp. 117°C (Zers.). (Gef.: C, 37.37; H, 4.03; Mn, 10.60; Rh, 20.00. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{MnO}_2\text{PRhSe}$ ber.: C, 37.45; H, 4.13; Mn, 10.71; Rh, 20.06%). MS: m/e (I_r) 514 (5; M^+), 458 (19; $M^+ - 2\text{CO}$), 382 (13; $M^+ - 2\text{CO} - \text{PMe}_3$), 338 (38; $M^+ - \text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$), 244 (100; $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Rh}^+$), 176 (12; $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}^+$), 168 (43; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$), 148 (49; $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{Mn}^+$). IR (Nujol): $\nu(\text{CO})$ 1960(w), 1900(s), 1830(s) cm^{-1} .

$[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{trimethylphosphan})\text{rhodium}](\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-selenoformaldehyd})[\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-methylcyclopentadienyl})\text{mangan}]$ (31). Rotviolette Kristalle. Ausbeute 95 mg (60%). Smp. 69°C (Zers.). (Gef.: C, 38.94; H, 4.42; Mn, 10.40; Rh, 19.68. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{MnO}_2\text{PRhSe}$ ber.: C, 38.73; H, 4.40; Mn, 10.42; Rh, 19.52%). MS: m/e (I_r)

528 (1; M^+), 472 (3; $M^+ - 2CO$), 396 (2; $M^+ - 2CO - PMe_3$), 338 (36; $M^+ - (C_5H_4Me)Mn(CO)_2$), 244 (100; $C_5H_5(PMe_3)Rh^+$), 190 (6; $(C_5H_4Me)(CO)_2Mn^+$), 168 (41; $C_5H_5Rh^+$). IR (Pentan): $\nu(CO)$ 1920(vs), 1910(s), 1860(s), 1855(vs) cm^{-1} .

Darstellung der Komplexe $[C_5Me_5(CO)Rh(\mu-\eta^1, \eta^2-CH_2Se)M(CO)_5]$ (32–34)

Eine Lösung von 1.00 mmol $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) in 50 ml THF wird bis zum Ende der CO-Entwicklung (ca. 3 h) mit einer Quecksilberdampflampe Philips HPK 125 W bestrahlt. Nach Zugabe von 90.0 mg (0.25 mmol) **15** wird die Lösung bei Raumtemperatur 20 h gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog wie für **27–31** beschrieben.

[Carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium]($\mu-\eta^1, \eta^2$ -selenoformaldehyd)-[pentacarbonylchrom] (32). Dunkelrote Kristalle. Ausbeute 54 mg (39%). Smp. 85 °C (Zers.). (Gef.: C, 36.76; H, 2.93; Cr, 9.38; Rh, 18.40. $C_{17}H_{17}CrO_6RhSe$ ber.: C, 37.05; H, 3.11; Cr, 9.43; Rh, 18.67%). MS: m/e (I_r) 552 (10; M^+), 524, 496, 468, 440, 412 ($M^+ - 5CO$), 384 (100; $M^+ - 6CO$), 360 (35; $M^+ - Cr(CO)_5$), 332 (56; $C_5Me_5(CH_2Se)Rh^+$), 266 (6; $C_5Me_5(CO)Rh^+$), 238 (61; $C_5Me_5Rh^+$). IR (Pentan): $\nu(CO)$ 2058(s), 2020(s), 1940(vs), 1935(vs), 1925(vs) cm^{-1} .

[Carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium]($\mu-\eta^1, \eta^2$ -selenoformaldehyd)-[pentacarbonylmolybdän] (33). Dunkelrote Kristalle. Ausbeute 131 mg (88%). Smp. 84 °C (Zers.). (Gef.: C, 34.97; H, 2.81; Rh, 16.90. $C_{17}H_{17}MoO_6RhSe$ ber.: C, 34.31; H, 2.88; Rh, 17.29%). MS: m/e (I_r) 598 (1; M^+), 570, 542, 514, 486, 458 ($M^+ - 5CO$), 430 (1; $M^+ - 6CO$), 360 (21; $M^+ - Mo(CO)_5$), 332 (40; $C_5Me_5(CH_2Se)Rh^+$), 266 (34; $C_5Me_5(CO)Rh^+$), 238 (100; $C_5Me_5Rh^+$). IR (Pentan): $\nu(CO)$ 2065(s), 2055(s), 2020(vs), 1990(vs), 1940(vs), 1925(vs) cm^{-1} .

[Carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium]($\mu-\eta^1, \eta^2$ -selenoformaldehyd)-[pentacarbonylwolfram] (34). Orangerote Kristalle. Ausbeute 140 mg (82%). Smp. 92 °C (Zers.). (Gef.: C, 30.21; H, 2.70; Rh, 14.72; W, 26.75. $C_{17}H_{17}O_6RhSeW$ ber.: C, 29.89; H, 2.51; Rh, 15.07; W, 26.92%). MS: m/e (I_r) 684 (1; M^+), 656, 628, 600, 572, 544 ($M^+ - 5CO$), 516 (14; $M^+ - 6CO$), 360 (10; $M^+ - W(CO)_5$), 266 (57; $C_5Me_5(CO)Rh^+$), 238 (100; $C_5Me_5Rh^+$). IR (Pentan): $\nu(CO)$ 2060(s), 2020(s), 1980(vs), 1950(w), 1935(s), 1920(w) cm^{-1} .

Darstellung der Komplexe $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_3CHE)(PPr^i_3)$ (37, 38)

Eine Lösung von 270 mg (0.70 mmol) **35** bzw. 295 mg (0.68 mmol) **36** in 20 ml Benzol wird mit 160 mg (0.17 mmol) $RhCl(PPh_3)_3$ versetzt und unter geringem H_2 -Überdruck (1.5–2.0 at) 45 min bei 50 °C gerührt. Nach dem Erkalten werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen, der Rückstand zweimal mit je 5 ml Hexan extrahiert und der Extrakt über Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V, Füllhöhe 10 cm) mit Hexan/Ether 10/1 bei –20 °C (E = S) bzw. mit Hexan bei Raumtemperatur (E = Se) chromatographiert. Das Eluat wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der verbleibende feste Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Nach Stehenlassen der Pentan-Lösung bei –78 °C erhält man rotbraune, kurzzeitig luftstabile Kristalle.

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^2 -thioacetaldehyd)(triisopropylphosphan)rhodium(I) (37). Ausbeute 106 mg (39%). Smp. 90 °C (Zers.). (Gef.: C, 49.51; H, 7.59; Rh, 25.85; S, 8.04. $C_{16}H_{30}PRhS$ ber.: C, 49.48; H, 7.79; Rh, 26.50; S, 8.25%). MS: m/e (I_r) 388 (50; M^+), 328 (100; $M^+ - CH_3CHS$), 168 (27; $C_5H_5Rh^+$), 60 (12; CH_3CHS^+).

Tabelle 6

Wichtige Abstände (Å) und Winkel (°) in den Komplexen **5** und **38** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern)

	5	38
Rh–Se	^a	2.461(1)
Rh–C(1)	^a	2.104(4)
Rh–P	2.243(2)	2.276(1)
Rh–Cp(1)	2.241(9)	2.267(5)
Rh–Cp(2)	2.248(7)	2.243(5)
Rh–Cp(3)	2.206(7)	2.264(5)
Rh–Cp(4)	2.207(8)	2.243(5)
Rh–Cp(5)	2.240(7)	2.216(5)
Rh–D(1) ^b	2.24	2.08
Rh–D(2) ^b	1.89	1.91
Se–C(1)	^a	1.917(5)
C(1)–C(2)	–	1.498(6)
D(1)–Rh–D(2)	138.8	135.1
D(1)–Rh–P	92.8	95.3
D(2)–Rh–P	128.3	129.5
Rh–C(1)–C(2)	–	118.0(3)
Se–C(1)–C(2)	–	119.4(4)

^a Wegen Fehlordnung des Selenoformaldehydliganden (s. Text) nicht genau bestimmbar. ^b D1/D2 Mittelpunkte der Se–C(1)-Achsen bzw. der Cyclopentadienylringe.

¹H-NMR (100 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ(C₅H₅) 5.04(dd), *J*(PH) 1.4 Hz, *J*(RhH) 0.7 Hz; δ(CHSe) 4.14(ddq), *J*(PH) 5.8 Hz, *J*(RhH) 1.5 Hz, *J*(HH) 5.8 Hz; δ(CH₃CHSe) 2.23(dd), *J*(PH) 0.8 Hz, *J*(HH) 5.8 Hz; δ(PCH) 1.72(m); δ(PCHCH₃) 1.00(dd), *J*(PH) 13.2 Hz, *J*(HH) 7.1 Hz und 0.98(dd), *J*(PH) 13.0 Hz, *J*(HH) 7.0 Hz.

(η⁵-Cyclopentadienyl)(η²-selenoacetaldehyd)(triisopropylphosphan)rhodium(I) (**38**). Ausbeute 110 mg (37%). Smp. 111 °C (Zers.). (Gef.: C, 44.41; H, 6.87; Rh, 23.50; Se, 18.15. C₁₆H₃₀PRhSe ber.: C, 44.15; H, 6.95; Rh, 23.64; Se, 18.14%). MS: *m/e* (*I_r*) 436 (29; *M*⁺), 328 (100; *M*⁺ – CH₃CHSe), 168 (28; C₅H₅Rh⁺), 108 (9; CH₃CHSe⁺). ¹H-NMR (100 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ(C₅H₅) 5.07(dd), *J*(PH) 1.4 Hz, *J*(RhH) 0.6 Hz; δ(CHSe) 5.28(ddq), *J*(PH) 6.2 Hz, *J*(RhH) 1.0 Hz, *J*(HH) 6.2 Hz; δ(CH₃CHSe) 2.46(dd), *J*(PH) 0.7 Hz, *J*(HH) 6.2 Hz; (PCH) 1.78(m); δ(PCHCH₃) 1.02(dd), *J*(PH) 13.1, *J*(HH) 7.2 Hz und 0.99(dd), *J*(PH) 12.9 Hz, *J*(HH) 6.8 Hz.

Röntgenstrukturanalysen von **5** und **38** (Tabellen 6 und 7)

Geeignete Einkristalle von **5** und **38** (jeweils aus Pentan) wurden unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzen und direkt auf dem Diffraktometer vermessen (Mo-K_α-Strahlung, λ 0.71069 Å, Graphit-Monochromator, *T* 22 °C). Die Daten wurden für Lp-Effekte und empirisch für Absorption korrigiert. Kristalldaten, sowie Einzelheiten der Datensammlung und Strukturverfeinerung sind in Tab. 7 zusammengefasst. Der fehlgeordnete Selenoformaldehydligand in **5** wurde in zwei Alternativen verfeinert (Besetzungsverhältnis 58/42; Se-Atome anisotrop, C-Atome mit konstanten isotropen Temperaturfaktoren). Alle anderen Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome konstant gehalten (*U*_{iso} 0.06 Å²). Bei **38** wurden alle Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert, die H-Atome mit *U*_{iso} 0.07 Å² konstant gehalten. Die Tabellen mit den Atomkoordinaten sowie vollständige Parameter- und

Tabelle 7

Kristallstrukturdaten für 5 und 38

	5	38
Formel	C ₉ H ₁₆ PRhSe	C ₁₆ H ₃₀ PRhSe
M _r	306.09	435.26
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
a (Å)	8.167(2)	8.440(1)
b (Å)	12.667(5)	16.614(2)
c (Å)	11.643(2)	12.962(2)
β (°)	98.85(1)	92.51(1)
V (Å ³)	1190.14	1815.8
Z	4	4
D _{ber} (g/cm ³)	1.708	1.592
μ(Mo-K _α) (cm ⁻¹)	43.9	29.9
F(000) (e)	596	880
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4	Syntex-P2 ₁
Scan	θ/2θ	ω
Scan-Breite (in ω)	0.9 + 0.35 tg θ	0.9
θ _{max} (°)	27.4	25.0
hkl-Bereich	±11, ±17, +16	+10, +19, ±15
Reflexe gem.	5381	3547
Reflexe unabh.	2694	3195
R _{int}	0.034	0.022
Reflexe beob.	1964	2599
[F _o ≥ 4.0 σ(F _o)]		
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch
Lösung	Patterson	direkte Methoden
H-Atome gef./ber.	10/15	26/4
Parameter verf.	110	172
R ^a	0.039	0.033
R _w ^b	0.043	0.032
Δρ _{fib} (e/Å ³)	1.05	0.41/-0.42

^a $R = \Sigma(\|F_o\| + |F_c\|) / \Sigma|F_o|$. ^b $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2}$; $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Minimierte Funktion: $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$.

Strukturfaktorenlisten wurden hinterlegt [44 *]. Verwendete Programme: SHELX-76 [45] und eigene Routinen [46].

Dank

Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der DEGUSSA AG unterstützt. Frau Dr. G. Lange danken wir für die Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis für NMR-Messungen, Frau U. Neumann und Frau R. Schedl für die Durchführung von Elementaranalysen, und Frau G. Paul für geschickte experimentelle Mitarbeit.

Literatur

- 1 M.W. Sinclair, N. Fourikis, J.C. Ribes, B.J. Robinson, R.D. Brown and P.D. Godfrey, Aust. J. Phys., 26 (1973) 85; siehe auch: M. Winnewisser, Chemie in unserer Zeit, 18 (1984) 1, und dort zitierte Literatur.

- 2 (a) A. Jones, F.P. Lossing, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 4111; (b) H.W. Kroto und R.J. Suffolk, *Chem. Phys. Lett.*, 15 (1972) 545; (c) H. Bock, T. Hirabayashi und S. Mohmand, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 492, und dort zitierte Literatur.
- 3 (a) H. Bock, S. Aygen, P. Rosmus, B. Solouki und E. Weissflog, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 187; (b) R.H. Judge und D.C. Moule, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5406; (c) R.D. Brown, P.D. Godfrey und D. McNaughton, *Chem. Phys. Lett.*, 118 (1985) 29; (d) G.A. Krafft und P.T. Meinke, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 1314; (e) Theoretische Arbeit: S. Collins, T.G. Back und A. Rauk, *ibid.*, 107 (1985) 6589.
- 4 T.J. Collins und W.R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 901; *J. Organomet. Chem.*, 159 (1978) 73.
- 5 W. Paul und H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 932; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 396.
- 6 L. Hofmann und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C41.
- 7 W.E. Buhro, A.T. Patton, C.E. Strouse, J.A. Gladysz, F.B. McCormick und M.C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1056.
- 8 A.F. Hill, W.R. Roper, J.M. Waters und A.H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5939.
- 9 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 10 H. Werner, R. Feser, W. Paul und L. Hofmann, *J. Organomet. Chem.*, 219 (1981) C29; ausführliche Mitteilung: H. Werner, W. Paul, R. Feser, R. Zolk und P. Thometzek, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 261.
- 11 H. Werner und W. Paul, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 58.
- 12 H. Werner, L. Hofmann, J. Wolf und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) C55.
- 13 W. Paul und H. Werner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3032.
- 14 (a) H. Werner und O. Kolb, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 865; (b) H. Werner, O. Kolb, R. Feser und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 283; (c) O. Kolb und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 49.
- 15 L. Hofmann und H. Werner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4229.
- 16 W.E. Buhro, M.C. Etter, S. Georgiou, J.A. Gladysz und F.B. McCormick, *Organometallics*, 6 (1987) 1150.
- 17 F.B. McCormick, *Organometallics*, 3 (1984) 1924.
- 18 C.E.L. Headford und W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, 244 (1983) C53.
- 19 (a) P.M. Maitlis, *Chem. Soc. Rev.*, 10 (1981) 1; (b) P.M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 301.
- 20 H. Fuchs, Dissertation Universität Würzburg, in Vorbereitung.
- 21 H. Werner und B. Juthani, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 473 (1981) 107.
- 22 H. Werner und R. Feser, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) 351.
- 23 R. Huisgen und J. Rapp, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 902, und dort zitierte Literatur.
- 24 (a) W.A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 314; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 363; (b) W.A. Herrmann, J. Weichmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, R. Hörlein, Ch. Hecht, E. Voss und R. Serrano, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 979; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1543; (c) W.A. Herrmann, Ch. Hecht, M.L. Ziegler und B. Balbach, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1984) 686.
- 25 M. Herberhold, W. Ehrenreich und W. Bühlmeier, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 315.
- 26 W.A. Herrmann, J. Rohrmann und A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) C1.
- 27 M. Herberhold, W. Jellen und H.H. Murray, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) 65.
- 28 L.-R. Frank, K. Evertz, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 335 (1987) 179.
- 29 (a) G.M. Bodmer und L.J. Todd, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1335; (b) A.M. Bond, S.W. Carr, R. Colton und D.P. Kelly, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 989; (c) W. Buchner und W.A. Schenk, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 132.
- 30 L.J. Todd und J.R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 1.
- 31 E.A. Domogatskaya, V.N. Setkina, N.K. Baranetskaya, V.N. Trembovler, B.M. Yavorskii, A.Ya. Shteinshneider und P.V. Petrovskii, *J. Organomet. Chem.*, 248 (1983) 161.
- 32 O. Kolb, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 33 Für Mikrowellenspektrum von CH_3CHSe siehe: M. Hutchinson und H.W. Kroto, *J. Mol. Spectrosc.*, 70 (1978) 347.
- 34 W. Paul, Dissertation Universität Würzburg 1984.
- 35 J. Wolf und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 413.
- 36 H. Werner, J. Wolf, F.J. Garcia Alonso, M.L. Ziegler und O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 397.

- 37 J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 161.
- 38 (a) J.K. Verkade und R.W. King, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 948; (b) M. Tsuboi, F. Kuriyagawa, K. Matsuo und Y. Kyojoku, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40 (1967) 1813; (c) C. Bezra, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6890.
- 39 S.L. Buchwald, R.B. Nielsen und J.C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 1590.
- 40 H. Fischer und S. Zeuner, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 954.
- 41 E. Goldish, K. Hedberg, R.E. Marsh und V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2948.
- 42 H. Fischer, S. Zeuner und J. Riede, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 726.
- 43 H. Fischer, S. Zeuner und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) C 21.
- 44 Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51060, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.
- 45 G.M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, Cambridge, England (1976).
- 46 G. Müller, unveröffentlicht.
- 47 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Band I, F. Enke Verlag Stuttgart, 3. Auflage 1975, S. 371.
- 48 D.L. Klayman und T.S. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 197.
- 49 D.H.R. Barton and S.W. McCombie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, (1975) 1574.