

## Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden

### XL \*. Synthese und Eigenschaften von Rh<sup>I</sup>-, Rh<sup>II</sup>- und Rh<sup>III</sup>-Komplexen mit den Schwefelliganden *o*-Benzoldithiolat(2-), *o*-Methylthiobenzolthiolat(1-) und 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecanat(2-) (= dtt<sup>2-</sup>) sowie CO und PPh<sub>3</sub> \*\*

Dieter Sellmann \*, Andrea Fetz, Matthias Moll und Falk Knoch

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen (BR-Deutschland)*

(Eingegangen den 25. April 1988)

#### Abstract

In order to find new rhodium complexes whose metal centers are dominated by sulfur, [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [RhCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [RhCl(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Rhac<sub>2</sub>]<sub>2</sub> and [RhCl<sub>3</sub>(MeCN)<sub>3</sub>] were treated with the ligands *o*-benzene dithiolate(2-), *o*-methylthiobenzene thiolate(1-) and 2,3,8,9-dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecanate(2-) (= dtt<sup>2-</sup>) to give NMe<sub>4</sub>[Rh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] (**1**), NMe<sub>4</sub>{Rh(CO)(PPh<sub>3</sub>)(S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] (**3a**), NMe<sub>4</sub>[Rh(CO)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] (**5**), [Rh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>3</sub>)] (**2**), [Rh(CO)(PPh<sub>3</sub>)(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>3</sub>)] (**4**), [Rh(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**7**), [Rh(dtt<sup>2-</sup>)<sub>2</sub>] (**8**), [Rh(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**9**), (NMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Rh(S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (**10**) and [Rh<sub>2</sub>(dtt<sup>2-</sup>)<sub>3</sub>] (**11**), respectively. Whereas neither the Rh<sup>II</sup> nor the Rh<sup>III</sup> complexes reacted with CO, phosphines or other small molecules, the Rh<sup>I</sup> complexes are highly reactive. Compound **1** catalyses the oxygen transfer from DMSO to one of the PPh<sub>3</sub> ligands to give O=PPh<sub>3</sub> and Me<sub>2</sub>S; **1**, **3** and **5** can be interconverted under normal conditions by reaction with CO or PPh<sub>3</sub>. The structure of **4** was determined by X-ray crystallography and revealed planar, four coordinated Rh centres with the CO and the thiolate S atom occupying *trans* positions.

#### Zusammenfassung

Mit dem Ziel neue Rh-Komplexe zu erhalten, deren Metall-Zentren überwiegend von Schwefelliganden koordiniert sind, wurden [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [RhCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],

\* XXXIX. Mitteilung s. Ref. 1.

\*\* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

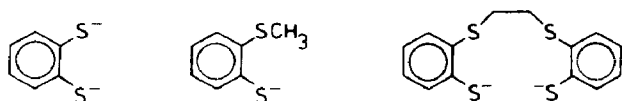
$[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ ,  $[\text{Rhac}_2]_2$  und  $[\text{RhCl}_3(\text{MeCN})_3]$  mit den Liganden *o*-Benzoldithiolat(2-), *o*-Methylthiobenzolthiolat(1-) und 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecanat(2-) umgesetzt; dabei wurden die Komplexe  $\text{NMe}_4[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$  (**1**),  $\text{NMe}_4[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$  (**3a**),  $\text{NMe}_4[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$  (**5**),  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)]$  (**2**),  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)]$  (**4**),  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)_2]_2$  (**7**),  $[\text{Rh}(\text{dttd})_2]$  (**8**),  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)_3]$  (**9**),  $(\text{NMe}_4)_3[\text{Rh}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]$  (**10**) sowie  $[\text{Rh}_2(\text{dttd})_3]$  (**11**) erhalten. Während weder die  $\text{Rh}^{\text{II}}$ - noch die  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -Komplexe mit CO, Phosphinen oder anderen kleinen Molekülen reagierten, erwiesen sich die  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Komplexe als hochreaktiv. Beispielsweise katalysiert die Verbindung **1** die Sauerstoffübertragung von DMSO auf einen der  $\text{PPh}_3$ -Liganden unter Bildung von  $\text{O}=\text{PPh}_3$  und  $\text{Me}_2\text{S}$ ; **1**, **3** und **5** können unter Normalbedingungen durch Zugabe von CO bzw.  $\text{PPh}_3$  ineinander überführt werden. Die Röntgenstrukturanalyse von **4** zeigt, daß das Rh-Zentrum annähernd planar von vier Liganden umgeben ist, wobei CO und das Thiolat-S-atom *trans* zueinander koordiniert sind.

## Einleitung

Die Koordinationschemie von Rh ist wegen des potentiellen Einsatzes von Rh-Komplexen als Katalysatoren von allgemeinem Interesse [2]. Rhodium-Komplexe mit Phosphinliganden zählen zu den aktivsten Katalysatoren bei großtechnischen Syntheseprozessen wie z.B. Hydrierungen, Hydroformylierungen oder Carbonylierungen und sind deswegen besonders intensiv untersucht worden [3]. Vergleichsweise wenig Beachtung haben demgegenüber Rh-Komplexe mit isoelektronischen Thioether- oder auch Thiolatliganden erfahren [4]. Dies ist unter anderem deswegen bemerkenswert, weil in Oxidoreduktasen wie Hydrogenasen, Aldehydoxidasen oder auch Nitrogenase nicht Phosphine, sondern Schwefelliganden in der Lage sind, katalytisch hochreaktive Zentren zu erzeugen [5].

Mit Thioetherliganden sind neben einfachen Dialkylsulfid-Komplexen wie z.B.  $[\text{RhCl}_3(\text{Et}_2\text{S})_3]$ , der als Hydrierungskatalysator für Olefine eingesetzt wird [6], auch Verbindungen mit mehrzähligen Thiokronenethern wie  $[\text{Rh}(\text{H})(\text{TTP})](\text{BF}_4)_2$  (TTP = 1,4,8,11-Tetrathiacyclotetradecan) [7] bekannt. Als Thiolatliganden wurden Verbindungen des Dithiolentyps wie z.B. Maleonitrildithiolat(2-) oder 1,2-Di(trifluoromethyl)ethylen-1,2-dithiolat(2-) eingesetzt [8].

Über die Eigenschaften von Metall-Schwefel-Zentren z.B. hinsichtlich der Koppelung von Elementarreaktionen, wie Alkylierung am S-Donator und Substitution am Metall [9], des Abfangs instabiler Moleküle wie  $\text{N}_2\text{H}_2$  in  $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Ru}(\text{PPh}_3)\text{dttd}\}_2]$  [10] oder der Stabilisierung koordinativ und elektronisch ungesättigter Metallzentren wie in  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^{2-}$  [11] haben wir kürzlich berichtet. Hier berichten wir über Rh-Komplexe mit den zwei- und vierzähligen S-Liganden *o*-Benzoldithiolat(2-), *o*-Methylthiobenzolthiolat(1-) sowie  $\text{dttd}^{2-}$  (= 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecanat(2-)), die wir bei unseren Versuchen



erhalten haben, überwiegend bzw. ausschließlich S-koordinierte Rh-Zentren zu synthetisieren, um ihre Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen wie z.B. CO, NO oder  $N_3^-$  testen zu können.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter  $N_2$  bei Raumtemperatur in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt, soweit nichts anderes vermerkt ist. Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: IR: IMR 16 IR-Spektrometer, Fa. Zeiss (Festsubstanzen in KBr-Tabletten, Lösungen in  $CaF_2$ -Küvetten mit Kompensation der Lösungsmittelabsorptionen); NMR: JNM PMX 60 und FT JNM-GX 270 Spektrometer der Fa. JEOL; Massenspektren: Varian MAT 212 Massenspektrometer. Die Ausgangssubstanzen wurden nach der angegebenen Literatur dargestellt: *o*-Benzoldithiol [12], *o*-Methylthiobenzolthiol [13], dttd- $H_2$  [14],  $[RhCl(PPh_3)_3]$  [15],  $[RhCl(CO)(PPh_3)_2]$  [16],  $[RhCl(CO)_2]_2$  [17],  $[Rhac_2]_2$  [18],  $[RhCl_3(MeCN)_3]$  [19a].

### Röntgenstrukturanalyse von $[Rh(CO)(PPh_3)(SC_6H_4SCH_3)]$ (4)

Einkristalle wurden durch Übersichten einer THF-Lösung von **4** mit Petroläther bei 20 °C erhalten; für die Messung wurde ein Kristall in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden; die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Lagen der Phenylwasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten; die Wasserstoffatome der Methylgruppe wurden für ideale Tetraeder berechnet und während der Verfeinerung um ihr Zentral-C-Atom gedreht. Die Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. 1 zusammengefaßt, Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten [19b\*].

## Synthesen

### $(NMe_4)[Rh(PPh_3)_2(S_2C_6H_4)]$ (1)

Eine Suspension von 115 mg (0.4 mmol)  $(NMe_4)_2(S_2C_6H_4)$  in 10 ml THF wird mit einer Lösung von 370 mg (0.4 mmol)  $[RhCl(PPh_3)_3]$  in 30 ml THF versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe der Suspension von rot nach orange verändert. Der gebildete gelbe Feststoff wird abfiltriert, mit THF und MeOH gewaschen und 4 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 225 mg (68%). Elementaranalyse: Gef.: C, 66.06; H, 5.67; N, 1.46.  $C_{46}H_{46}NP_2RhS_2$  (841.87) ber.: C, 65.64; H, 5.47; N, 1.66%.

### $[Rh(PPh_3)_2(SC_6H_4SCH_3)]$ (2)

Eine Suspension von 370 mg (0.4 mmol)  $[RhCl(PPh_3)_3]$  in 50 ml Aceton wird mit 70 mg (0.4 mmol)  $NaSC_6H_4SCH_3$  in 5 ml Aceton/MeOH versetzt und 2 h gerührt. Aus der gebildeten orangen Suspension wird das gelbe Produkt abgetrennt, mit wenig MeOH gewaschen und 4 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 295 mg (71%). Elementaranalyse: Gef.: C, 66.01; H, 4.74; S, 7.64.  $C_{43}H_{37}P_2RhS_2$  (782.76) ber.: C, 65.98; H, 4.74; S, 8.20%. Molmasse: 782 (FD-massenspektrometrisch).

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

Tabelle 1

Angaben zur Strukturbestimmung von  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)]$  (4)

Molgew.	548.47
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>
Kristallsystem	orthorhombisch
<i>a</i> (pm)	5715.0(15)
<i>b</i> (pm)	1886.2(5)
<i>c</i> (pm)	914.2(2)
$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	90
<i>V</i> (pm <sup>3</sup> )	$9855(5) \times 10^6$
<i>Z</i>	16
$\rho_{\text{ber.}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.48
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	8.9
Diffraktometer	Nicolet R3m/V
<i>T</i> (K)	293
Strahlung (pm)	Mo- <i>K</i> <sub>α</sub> (71.073), Graphitmonochromator
Kristallgröße (mm)	0.50 × 0.15 × 0.15
Scantechnik	$\omega$ -Scan
2 $\theta$ -Meßbereich (°)	4–60
Scangeschw. (°/min)	3.0–15
Gemessene Reflexe	4755
Asymmetr. Reflexe	3757
Beobacht. Reflexe	2384
Sigma-Grenze	$F > 4\sigma(F)$
Absorptionskorrektur	keine
Strukturlösung	SHELXTL-PLUS
<i>R</i> und <i>R</i> <sub>w</sub> (%)	3.5 und 2.7
Gewichtung	1/ $\sigma^2$
Zahl der Parameter	340

 $(\text{NMe}_4)[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$  (3)

Eine Suspension von 120 mg (0.64 mmol)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4$  in 15 ml THF wird unter Rühren mit einer Lösung von 440 mg (0.64 mmol)  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  in 25 ml THF versetzt, wobei die Farbe von gelb nach grün umschlägt. Nach 12 h wird die Lösung filtriert und das Filtrat mit 0.64 mmol  $\text{NMe}_4\text{OH}$  in 5 ml MeOH überschichtet. Die auskristallisierenden gelben Nadeln werden nach 2 d abfiltriert, mit MeOH und THF gewaschen und 3 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 200 mg (53%). Elementaranalyse: Gef.: C, 58.90; H, 5.63; N, 2.01; S, 10.58.  $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{NOPRhS}_2$  (591.59) ber.: C, 58.88; H, 5.28; N, 2.37; S, 10.54%.

 $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)]$  (4)

Eine Suspension von 155 mg (0.865 mmol)  $\text{NaSC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$  in 10 ml THF wird unter Rühren mit einer Lösung von 595 mg (0.865 mmol)  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  in 30 ml THF versetzt. Nach 2 h wird die dunkelgelbe Lösung filtriert und zur Trockne gebracht. Der gelbe Rückstand wird mit Petrolether gewaschen, in THF gelöst und mit der doppelten Menge Petrolether bei 20 °C überschichtet. Die auskristallisierenden gelben Nadeln werden abfiltriert, mit Petrolether und MeOH gewaschen und 6 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 275 mg (58%). Elementaranalyse: Gef.: C, 56.52; H, 4.16.  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{OPRhS}_2$  (548.47) ber.: C, 56.89; H, 4.04%. Molmasse: 548 (EI-massenspektrometrisch).

Tabelle 2

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ )

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Rh(1)	430(1)	3681(1)	5000	42(1)
C(1)	349(2)	4486(4)	5921(11)	73(4)
O(1)	283(1)	4978(3)	6563(9)	134(4)
C(2)	-137(2)	3261(5)	5638(11)	79(4)
S(1)	507(1)	2633(1)	3748(2)	48(1)
S(2)	148(1)	3054(1)	6316(3)	51(1)
C(15)	177(1)	2169(4)	5709(9)	45(3)
C(14)	44(1)	1660(4)	6408(10)	69(4)
C(13)	69(2)	954(4)	6005(12)	79(4)
C(12)	220(2)	766(4)	4886(13)	72(4)
C(11)	353(1)	1284(4)	4212(9)	58(3)
C(10)	336(1)	2001(3)	4610(8)	40(3)
P(1)	745(1)	4207(1)	3925(3)	44(1)
C(25)	1047(1)	3288(5)	5389(10)	63(4)
C(24)	1250(2)	3082(6)	6061(11)	84(5)
C(23)	1430(2)	3563(8)	6237(14)	119(7)
C(22)	1405(2)	4230(7)	5720(15)	125(7)
C(21)	1205(2)	4454(5)	4995(14)	91(4)
C(20)	1021(1)	3976(5)	4859(11)	50(3)
C(35)	729(1)	5536(4)	2550(12)	69(4)
C(34)	721(2)	6277(5)	2552(14)	92(4)
C(33)	731(2)	6655(5)	2837(14)	88(5)
C(32)	752(1)	6299(5)	5096(15)	84(4)
C(31)	757(1)	5553(4)	5138(11)	69(4)
C(30)	747(1)	5184(4)	3854(11)	50(3)
C(45)	1011(2)	3866(4)	1431(10)	68(4)
C(44)	1036(2)	3732(7)	-31(17)	105(6)
C(43)	845(3)	3693(7)	-882(13)	109(7)
C(42)	627(2)	3775(6)	-335(11)	94(5)
C(41)	597(2)	3905(4)	1135(10)	65(4)
C(40)	790(2)	3969(4)	2037(8)	50(3)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.*(NMe<sub>4</sub>)[Rh(CO)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] (5)*

Eine Suspension von 200 mg (0.68 mmol) (NMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) in 20 ml THF wird mit einer Lösung von 130 mg (0.34 mmol) [RhCl(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in 30 ml THF versetzt, wobei sich die Farbe von gelb nach orange vertieft. Nach 2 h Rühren wird die Lösung filtriert und zur Trockne gebracht. Umkristallisation des braungelben Rückstands aus MeOH (+20 °C / -30 °C) liefert nach 5 d gelbe Kristalle, die abfiltriert und 4 h im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 75 mg (43%). Elementaranalyse: Gef.: C, 39.72; H, 4.28; N, 3.45; S, 16.89. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub>RhS<sub>2</sub> (373.30) ber.: C, 38.61; H, 4.32; N, 3.75; S, 17.18%.

*[Rh(CO)<sub>2</sub>(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>3</sub>)]<sub>x</sub> (6)*

Eine Lösung von 160 mg (0.4 mmol) [RhCl(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in 10 ml THF wird unter Rühren mit 125 mg (0.8 mmol) HSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>3</sub> in 2.5 ml THF versetzt, wobei die Farbe der Lösung von gelb nach tiefrot umschlägt. Nach 2 h werden 50 ml Petrolether zugegeben, wobei ein brauner Feststoff ausfällt, der abfiltriert, mit

Petrolether gewaschen und 6 h im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 80 mg (64%). Elementaranalyse: Gef.: C, 33.61; H, 2.49.  $C_9H_7O_2RhS_2$  (314.19) ber.: C, 33.57; H, 2.45%.

*[Rh(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (7)*

Eine Lösung von 290 mg (1.6 mmol) NaSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>3</sub> in 40 ml MeOH wird mit einer Lösung von 180 mg (0.4 mmol) [Rhac<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in 40 ml THF versetzt. Unter Rühren verändert sich die Farbe im Verlauf von 2 h von grün nach tiefrot. Durch Abziehen des Lösungsmittels wird ein schwarzroter Feststoff erhalten, der mit Wasser und wenig MeOH gewaschen und 4 h im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 140 mg (85%). Elementaranalyse: Gef.: C, 40.54; H, 3.56.  $C_{28}H_{28}Rh_2S_8$  (826.86) ber.: C, 40.67; H, 3.41%. Molmasse: 826 (FD-massenspektrometrisch).

*[Rh(dttdd)]<sub>2</sub> (8)*

Eine grüne Lösung von 125 mg (0.325 mmol) [Rhac<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in 70 ml THF wird mit 230 mg (0.65 mmol) Na<sub>2</sub>-dttdd in 20 ml THF/MeOH versetzt und 30 min zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fällt das Produkt als braunes Pulver aus; es wird abfiltriert, mit Wasser, MeOH und Et<sub>2</sub>O gewaschen und 4 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 160 mg (61%). Elementaranalyse: Gef.: C, 40.87; H, 2.95.  $C_{28}H_{24}Rh_2S_8$  (822.83) ber.: C, 40.87; H, 2.94%.

*[Rh(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (9)*

In eine Lösung von 265 mg (1.5 mmol) NaSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>3</sub> in 20 ml MeOH wird unter Rühren im Verlauf von 2 h eine Lösung von 175 mg (0.5 mmol) [RhCl<sub>3</sub>(MeCN)<sub>3</sub>] in 50 ml MeCN getropft. Die resultierende klare, rote Lösung wird bis zur eben beginnenden Trübung eingeengt und unter Rühren mit 150 ml MeOH versetzt. Das ausgefallene orangefarbene Produkt wird abfiltriert, mit wenig MeOH gewaschen und 6 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 160 mg (59%). Elementaranalyse: Gef.: C, 44.30; H, 3.70.  $C_{21}H_{21}RhS_6$  (568.69) ber.: C, 44.36; H, 3.70%. Molmasse: 568 (EI-massenspektrometrisch).

*(NMe<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Rh(S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (10)*

In eine Lösung von 430 mg (1.5 mmol) (NMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) in 50 ml MeOH wird unter Rühren im Verlauf von 1 h eine Lösung von 175 mg (0.5 mmol) [RhCl<sub>3</sub>(MeCN)<sub>3</sub>] in 50 ml MeCN getropft. Der dabei entstehende orange, mikrokristalline Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig MeOH gewaschen und 6 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 65 mg (43%). Elementaranalyse: Gef.: C, 48.29; H, 6.44; N, 5.63.  $C_{30}H_{48}N_3RhS_6$  (746.03) ber.: C, 48.30; H, 6.48; N, 5.63%.

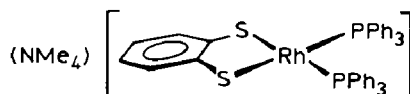
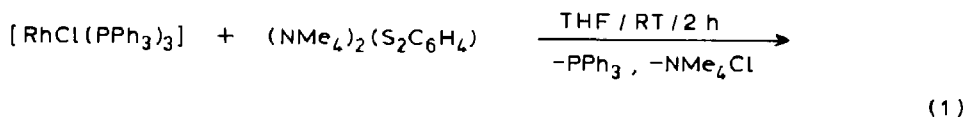
*[Rh<sub>2</sub>(dttdd)<sub>3</sub>] (11)*

Eine Lösung von 365 mg (1 mmol) Na<sub>2</sub>-dttdd in MeOH/THF (12/40) wird unter Rühren langsam mit einer Lösung von 220 mg (0.65 mmol) [RhCl<sub>3</sub>(MeCN)<sub>3</sub>] in 70 ml MeCN versetzt. Die Farbe der Lösung verändert sich im Verlauf der Reaktion von gelb nach orange-braun, und ein mikrokristalliner, rotbrauner Feststoff fällt aus. Durch Zugabe von MeOH wird die Fällung vervollständigt; das Produkt wird abfiltriert, mit MeOH gewaschen und 6 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 175 mg (52%). Elementaranalyse: Gef.: C, 44.59; H, 3.23.  $C_{42}H_{36}Rh_2S_{12}$  (1131.34) ber.: C, 44.59; H, 3.21%.

## Ergebnisse und Diskussion

### Synthese von $Rh^I$ -Komplexen

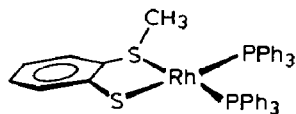
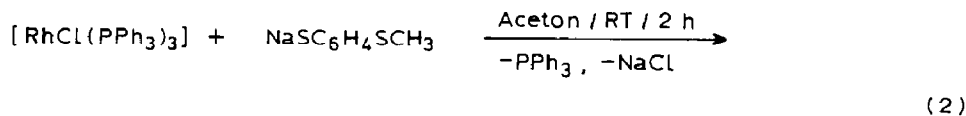
Für die Synthese von *S*-koordinierten  $Rh^I$ -Komplexen haben wir leicht zugängliche und substitutionslabile Verbindungen wie  $[RhCl(PPh_3)_3]$  oder  $[RhCl(CO)(PPh_3)_2]$  eingesetzt. Mit dem  $NMe_4$ -Salz von *o*-Benzoldithiol erhält man nach Gl. 1  $(NMe_4)[Rh(PPh_3)_2(S_2C_6H_4)]$  (**1**).



(1)

Es fällt als gelbes Pulver aus der orangen Reaktionslösung aus, ist nur in DMF und DMSO löslich und wurde elementaranalytisch sowie spektroskopisch charakterisiert; Tab. 4 enthält ausgewählte spektroskopische Daten.

Mit dem einfach methylierten Derivat *o*-Methylthiobenzoldithiolat(1-) entsteht entsprechend nach Gl. 2 der gelbe Neutralkomplex  $[Rh(PPh_3)_2(SC_6H_4SCH_3)]$  (**2**):



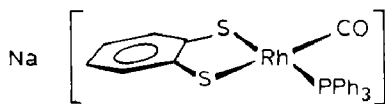
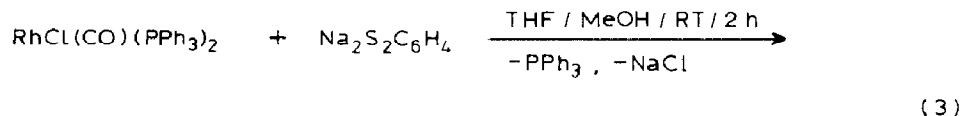
(2)

Die anfänglich rote Suspension von  $[RhCl(PPh_3)_3]$  in Aceton wandelt sich bei Zugabe des Liganden in die gelbe Suspension des Produkts um, das sich in einfacher Weise durch Abfiltrieren und Waschen mit MeOH sowie Petrolether analysenrein erhalten läßt; **2** ist löslich in  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$  und THF.

Die Umsetzung nach Gl. 2 läßt sich in einem Gemisch von Aceton und THF auch homogen durchführen; aus der klaren Reaktionslösung scheiden sich dabei im Verlauf von 2 d orange Kristalle von **2** ab. Eine weitergehende Substitution der  $PPh_3$ -Liganden im Edukt war zumindest bei Raumtemperatur auch mit einem zehnfachen Überschuß von  $NaSC_6H_4SCH_3$  nicht zu erreichen.

Charakteristisch für **2** ist das  $CH_3$ -Singlett im  $^1H$ -NMR-Spektrum bei 2.50 ppm, sowie das FD-Massenspektrum, das das  $M^+$ -Ion bei  $m/e = 782$  zeigt; beide Beobachtungen lassen sich mit der in Gl. 2 angegebenen Einkernigkeit des Komplexes vereinbaren.

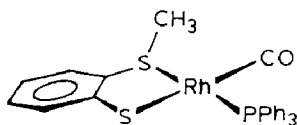
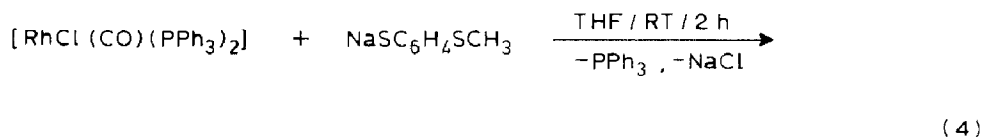
Wegen der Labilität eines der beiden  $PPh_3$ -Liganden erwies sich  $[RhCl(CO)(PPh_3)_2]$  als geeignetes Edukt für die Synthese gemischter CO-Phosphin-Komplexe. Mit  $Na_2S_2C_6H_4$  entsteht nach Gl. 3  $Na[Rh(CO)(PPh_3)(S_2C_6H_4)]$  (**3**).



(3)

Die Farbe der Reaktionslösung schlägt nach Zugabe des Liganden sofort von gelb nach grün um, die  $\nu(\text{CO})$ -Bande verschiebt sich dabei von 1975 nach  $1950 \text{ cm}^{-1}$ . Nach Zugabe von  $\text{NMe}_4\text{OH}$  in Methanol kristallisiert innerhalb von 2 d  $(\text{NMe}_4)[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$  (**3a**) in gelben Nadeln aus der grünen Reaktionslösung aus; die grüne Farbe der Lösung muß daher von einer weiteren, bislang nicht näher charakterisierten Spezies stammen. **3a** ist nur in DMSO und DMF, und auch in diesen nur mäßig, löslich.

Mit *o*-Methylthiobenzolthiolat wird nach Gl. 4 wiederum ein Neutralkomplex erhalten:

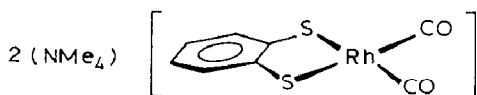
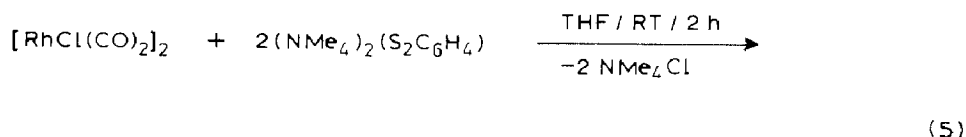


(4)

$[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)]$  (**4**) kristallisiert aus THF beim Übersichten mit Petrolether in großen gelben Nadeln aus, die in THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  löslich sind. Die charakteristische  $\nu(\text{CO})$ -Bande von **4** bei  $1965 \text{ cm}^{-1}$  (in THF) tritt erwartungsgemäß bei etwas höheren Wellenzahlen auf als die entsprechende  $\nu(\text{CO})$ -Bande in **3** bzw. **3a**; das Auftreten von nur einem Singlett für die  $\text{CH}_3$ -Gruppe des Liganden zeigt, daß sich nur eines der beiden möglichen Isomere gebildet hat. Erst die Röntgenstrukturanalyse (s. unten) gestattete jedoch die Aussage, daß der CO-Ligand und das Thiolat-S-Atom *trans*-Positionen besetzen.

Einen  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Komplex, der neben Schwefelliganden ausschließlich CO enthält, konnten wir nur mit *o*-Benzoldithiolat erhalten.

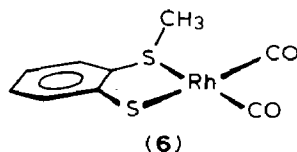
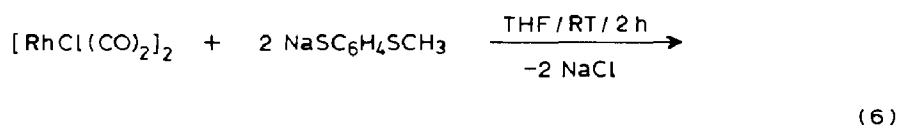
Die Umsetzung nach Gl. 5 führt zum gelb-braunen  $(\text{NMe}_4)[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$  (**5**). Die durch den zweizähligen Liganden erzwungene *cis*-Stellung der CO-Liganden





folgt auch aus den beiden  $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum ( $2020/1955 \text{ cm}^{-1}$  in DMSO). Die Einkernigkeit des Anions läßt sich aus dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum folgern: Es zeigt für die CO-Liganden ein Signal, das durch die Kopplung mit Rh in ein Dublett aufgespalten ist ( $190.43 \text{ ppm}$ ,  $J(\text{Rh}-\text{C}) 62.6 \text{ Hz}$ ), drei Signale für die C-Atome des Chelat-Liganden ( $147.25, 128.65, 120.04 \text{ ppm}$ ) sowie ein Singlett für das  $(\text{NMe}_4)^+$ -Kation ( $54.33 \text{ ppm}$ ). Vorausgesetzt, daß das Rh-Zentrum nicht tetraedrisch koordiniert ist, läßt sich die Zahl der Signale nur mit der in Gl. 5 angegebenen Struktur vereinbaren. **5** dürfte somit analog zu den schon länger bekannten  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{L})]^-$ -Komplexen mit  $\text{L} = 1,2\text{-Dicyanoethylen-1,2-dithiolat}(2-)$ ,  $1,1\text{-Dicyanoethylen-2,2-dithiolat}(2-)$  oder Toluoldithiolat( $2-$ ) [20] aufgebaut sein.

Entgegen unseren Erwartungen war mit *o*-Methylthiobenzolthiolat kein entsprechender Neutralkomplex zu isolieren. Die IR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung nach Gl. 6 weist zwar darauf hin, daß sich primär das gesuchte Produkt (**6**) bildet; es ist jedoch offensichtlich labil und geht Folgereaktionen ein, wenn man



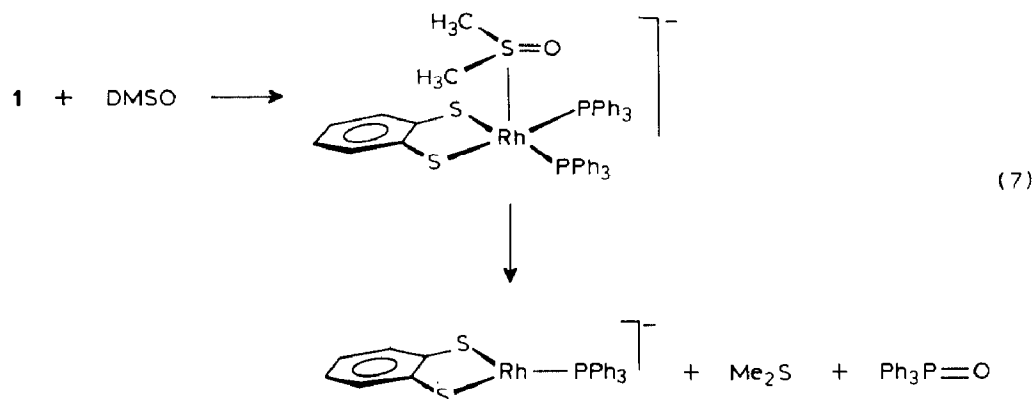
versucht, es zu isolieren. Bei Zugabe des Liganden schlägt die Farbe der Lösung sofort von gelb nach rot um; die beiden  $\nu(\text{CO})$ -Banden des Edukts ( $2090/2020 \text{ cm}^{-1}$ ) verschwinden, und stattdessen lassen sich im IR-Spektrum zwei gleichintensive, neue  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei  $2060$  und  $1995 \text{ cm}^{-1}$  beobachten, die auf die Bildung von **6** hinweisen. Durch Entfernen des Lösungsmittels oder durch Zugabe von Petrolether zur Reaktionslösung wird ein Feststoff erhalten, dessen Elementaranalyse mit **6** vereinbar ist. Bei dem Versuch, ihn wieder zu lösen, erwies er sich allerdings als praktisch unlöslich in THF und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Im IR-Spektrum (KBr) weist der Feststoff immer noch zwei  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei  $2060$  und  $1980 \text{ cm}^{-1}$  auf, also bei den nahezu gleichen Frequenzen wie die Spezies in Lösung. Zusätzlich taucht jedoch eine  $\nu(\text{CO})$ -Bande bei  $1760 \text{ cm}^{-1}$  auf, die auf das Vorliegen einer verbrückenden CO-Gruppe in einer mehrkernigen Spezies hinweist. Im Massenspektrum tritt zwar bei  $m/e = 314$  das Molekülion von **6** auf, es besitzt aber nur sehr geringe Intensität. Der primär wahrscheinlich gebildete Komplex **6** wandelt sich also offensichtlich leicht in eine mehrkernige Spezies um. Diese Annahme wird durch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{DMSO-}d_6$ , dem einzigen Lösungsmittel, in dem sich die Substanz etwas löst, gestützt: Es weist für die  $\text{CH}_3$ -Protonen mehrere Signale auf, die eine Einkernigkeit des Komplexes ausschließen. Die gleiche Substanz wurde bei der Umsetzung von  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  mit dem neutralen Thiol  $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$  erhalten.

#### Reaktionen von **1**

Der Komplex **1** reagiert bereitwillig mit Dimethylsulfoxid, wie sich bei dem Versuch zeigte, ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in  $\text{DMSO-}d_6$  aufzunehmen. Während **1** in

DMF- $d_7$  erwartungsgemäß für die beiden äquivalenten  $\text{PPh}_3$ -Gruppen ein Signal zeigt, das durch die Kopplung mit dem Rh-Zentrum in ein Dublett aufgespalten ist, wird in DMSO ein gänzlich anderes Spektrum beobachtet: Zwei Dubletts bei 45.23/43.71 ppm und 45.37/43.88 ppm mit einer Rh-P-Kopplung von 166.1 bzw. 162.8 Hz sowie ein Singulett bei 25.83 ppm. Die beiden Dubletts lassen sich zwei verschiedenen Rh- $\text{PPh}_3$ -Komplexen, das Singulett freiem  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  zuordnen.  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  wurde in der Reaktionslösung anschließend auch massenspektroskopisch nachgewiesen; gleichzeitig wurde dabei auch das Auftreten von  $\text{Me}_2\text{S}$  anhand des Peaks bei  $m/e = 62$  beobachtet. Dies zeigt, daß offensichtlich beim Auflösen von **1** in DMSO eine Reaktion stattfindet, die zur Bildung von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ ,  $\text{Me}_2\text{S}$  sowie zwei verschiedenen Rh( $\text{PPh}_3$ )-Verbindungen führt.

Da diese Sauerstoffübertragung zwischen freiem  $\text{PPh}_3$  und DMSO nicht zu beobachten ist, muß sie am Rh-Zentrum stattfinden. Gl. 7 schlägt dafür einen Weg vor:



Die Koordination von DMSO führt zur Aktivierung der S=O-Bindung und einer fünffach koordinierten Zwischenstufe; sie reagiert unter Bildung und Freisetzung von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ ,  $\text{Me}_2\text{S}$  und einer dreifach-koordinierten Spezies ab, wobei letztere durch das im Überschuß vorhandene Solvens stabilisiert sein dürfte. In jedem Fall erklärt das Auftreten von zwei Rh-Verbindungen das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum mit zwei Dubletts.

An Metallzentren ablaufende Sauerstoffübertragungen haben in jüngster Zeit im Zusammenhang mit Oxidoreduktasereaktionen besonderes Interesse gefunden [21]. Sauerstoffübertragungen bzw. die Oxidation von  $\text{PPh}_3$  zu  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  und die Reduktion von DMSO zu  $\text{Me}_2\text{S}$  ließen sich z.B. auch mit Oxo-Molybdänkomplexen [22] und zwischen  $\text{PPh}_3$  bzw.  $\text{Me}_2\text{S}$  und  $[(\text{bipy})_2(\text{py})\text{Ru}(\text{O})]^{2+}$  beobachten [23]. Hier wurden ebenfalls jeweils intramolekulare Reaktionswege vorgeschlagen, ebenso wie bei der durch  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  katalysierten Oxidation von  $\text{PPh}_3$  mit molekularem Sauerstoff [24].

Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist noch, daß im Gegensatz zu **1** der gemischte CO- $\text{PPh}_3$ -Komplex **3** nicht mit DMSO reagiert.

*Substitutionsreaktionen von  $[\text{RhL}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^-$  ( $L = \text{CO}, \text{PPh}_3$ )*

Weiterhin von Interesse war für uns die Frage, ob und unter welchen Bedingungen sich die drei Komplexionen  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^-$  (**5**),  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^-$

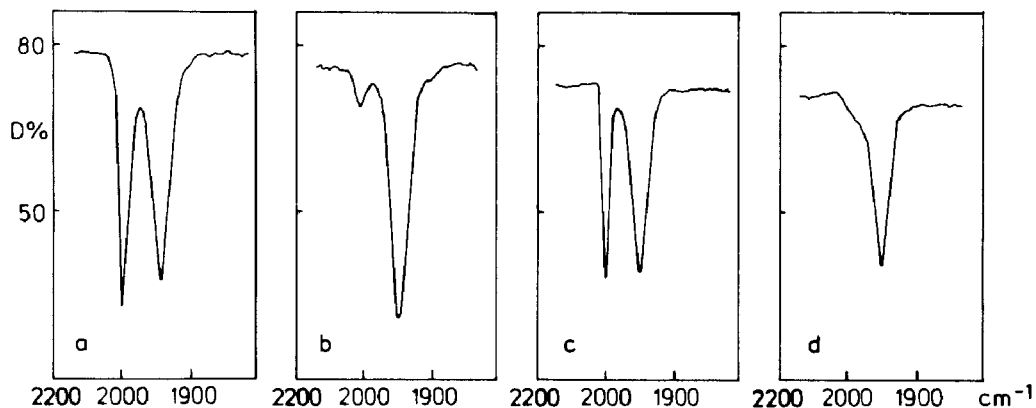
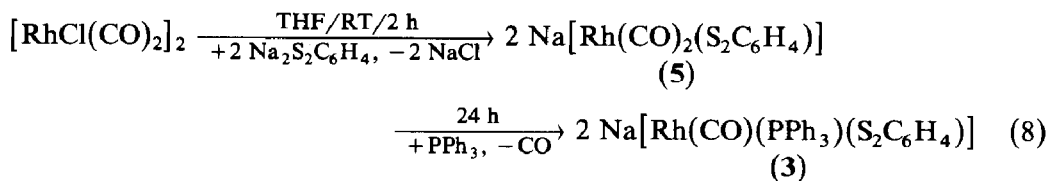


Fig. 1.  $\nu(\text{CO})$ -Bereich der IR-Spektren von (a)  $\text{Na}[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^-$  (**5**) in THF, (b) 24 h nach  $\text{PPh}_3$ -Zugabe, (c) nach weiteren 15 min  $\text{CO}$ -Einleiten, (d) nach weiteren 30 min  $\text{N}_2$ -Einleiten.

$\text{H}_4)]^-$  (**3**) und  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^-$  (**1**) ineinander überführen lassen. Wir fanden dabei, daß **5** bei der Umsetzung mit  $\text{PPh}_3$  leicht einen  $\text{CO}$ -Liganden abspaltet und sich in das bereits nach Gl. 3 erhaltene **3** umwandelt [25\*].

Um die Reaktion IR-spektroskopisch verfolgen zu können, wurde für diese Umsetzung das gut lösliche  $\text{Na}^+$ -Salz nach Gl. 8 dargestellt und in situ mit  $\text{PPh}_3$  umgesetzt.

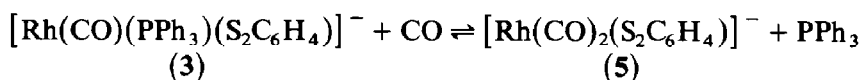


Die Farbe der Lösung von **5** ( $\nu(\text{CO})$ : 2020/1955  $\text{cm}^{-1}$ ) verändert sich dabei von rot nach grün, und im IR-Spektrum ist nur noch eine  $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1950  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten (s. Fig. 1).

Das Endprodukt wurde mit  $\text{NMe}_4\text{OH}$  als gelbes  $(\text{NMe}_4)[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^-$  (**3**) gefällt und charakterisiert. Auch bei der Synthese aus  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^-$  (**5**) tritt also bei der Bildung von **3** wieder die grüne Farbe des bislang noch nicht charakterisierten Nebenprodukts auf.

Der  $\text{PPh}_3$ -Ligand in  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^-$  (**3**) ist labil gebunden und läßt sich durch  $\text{CO}$  substituieren. Dies läßt sich daraus schließen, daß beim Einleiten von  $\text{CO}$  in eine THF-Lösung von **3** im IR-Spektrum die  $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1950  $\text{cm}^{-1}$  verschwindet und durch die beiden  $\nu(\text{CO})$ -Banden von  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^-$  (**5**) bei 2020 und 1955  $\text{cm}^{-1}$  ersetzt wird (s. Fig. 1); gleichzeitig ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung freies  $\text{PPh}_3$  bei -6 ppm zu beobachten. Beim Einleiten von  $\text{N}_2$  tritt wieder die Rückbildung des  $\text{CO}$ - $\text{PPh}_3$ -Komplexes **3** ein (s. Fig. 1).

Nach dem Einleiten von  $\text{CO}$  und der Bildung von  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^-$  (**5**) läßt sich aus der Reaktionslösung nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum nicht **5**, sondern nur  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^-$  (**3**) isolieren. Offensichtlich liegt hier ein Gleichgewicht nach



vor, das bei Entfernung des CO vollständig wieder nach links verschoben wird.

Die  $\nu(\text{CO})$ -Banden und die Beobachtung von freiem  $\text{PPh}_3$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beweisen außerdem, daß in Lösung durch CO-Addition kein fünffach-kordiniertes  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^-$ , sondern der  $\text{PPh}_3$ -freie Dicarboxyl-Komplex **5** entsteht.

Ebenfalls den gemischten CO- $\text{PPh}_3$ -Komplex **3** erhält man beim Einleiten von CO in eine DMF-Lösung von  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^-$  (**1**). Es lassen sich wiederum die  $\nu(\text{CO})$ -Banden des Dicarboxyl-Komplexes **5** ( $2020/1955\text{ cm}^{-1}$ ) beobachten; Einleiten von  $\text{N}_2$  in diese Lösung führt zum CO- $\text{PPh}_3$ -Komplex **3** ( $\nu(\text{CO})\ 1935\text{ cm}^{-1}$ ). Eine Rückreaktion zum Ausgangskomplex **1** findet aber nicht statt.

#### Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)]^-$ (**4**)

Chemisches Verhalten und spektroskopische Eigenschaften der hier beschriebenen  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Komplexe lassen sich zwanglos mit planaren, vierfach-kordinierten und formal 16-Elektronen-konfigurierten  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Komplexen vereinbaren. Die Reaktion zwischen  $(\text{NMe}_4)[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^-$  (**1**) und DMSO zeigt aber, daß auch – zumindest intermediär – fünffach koordinierte Spezies auftreten können. Solche fünffach koordinierten Spezies könnten andererseits auch durch Verbrückung von zwei Rh-Zentren über die Thiolat-S-Atome der S-Liganden gebildet werden, wie sie für Thiolat-Komplexe typisch sind [26].

Um diese Frage zu klären bzw. die Einkernigkeit der  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Komplexe zweifelsfrei sicherzustellen, wurde die Struktur von  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)]^-$  (**4**) durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Figur 2 zeigt die Ansicht eines Moleküls; in Tab. 3 sind ausgewählte Abstände und Winkel wiedergegeben.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß im Kristall diskrete Moleküle von **4** vorliegen, in denen das Rh-Atom planar von zwei S-, einem P- sowie einem C-Atom umgeben ist, wobei der CO-Ligand die *trans*-Position zum Thiolat-S-Atom besetzt. Die Rh–S-Abstände sind annähernd gleich; offensichtlich werden die eigentlich unterschiedlichen kovalenten Radien von Thiolat- und Thioether-S-Atomen, und damit die Rh–S-Abstände, durch die jeweils *trans*-ständigen Liganden einander angeglichen.

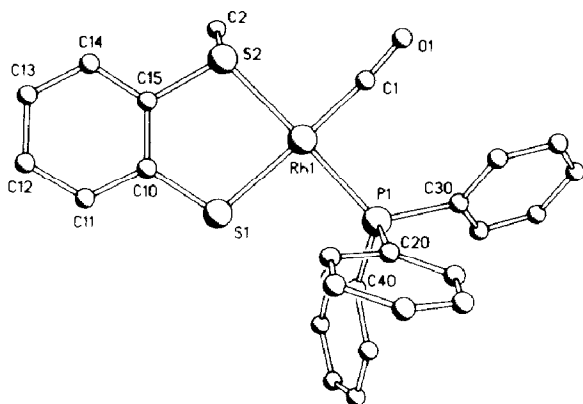


Fig. 2. Molekülstruktur von  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)]^-$  (**4**) (ohne H-Atome).

Tabelle 3

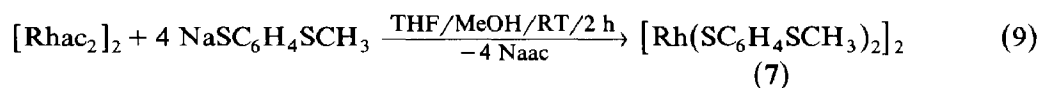
Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) in  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)]$  (**4**)

Rh(1)–C(1)	179.8(9)	S(1)–Rh(1)–C(1)	175.7(3)
Rh(1)–S(1)	232.6(2)	S(2)–Rh(1)–C(1)	90.4(3)
Rh(1)–S(2)	233.3(2)	S(2)–Rh(1)–S(1)	87.3(1)
Rh(1)–P(1)	227.6(2)	P(1)–Rh(1)–C(1)	92.3(3)
C(1)–O(1)	116.0(9)	P(1)–Rh(1)–S(1)	90.5(1)
C(2)–S(2)	179.0(8)	P(1)–Rh(1)–S(2)	171.5(1)
S(1)–C(10)	173.0(7)	O(1)–C(1)–Rh(1)	175.1(8)
S(2)–C(15)	176.7(7)	C(10)–S(1)–Rh(1)	104.8(2)
P(1)–C(20)	184.6(9)	C(15)–S(2)–Rh(1)	104.6(3)
C(15)–C(14)	138.4(10)		
C(15)–C(10)	139.0(9)		
C(14)–C(13)	138.9(10)		
C(13)–C(12)	138.6(12)		
C(12)–C(11)	138.3(10)		
C(11)–C(10)	140.4(9)		

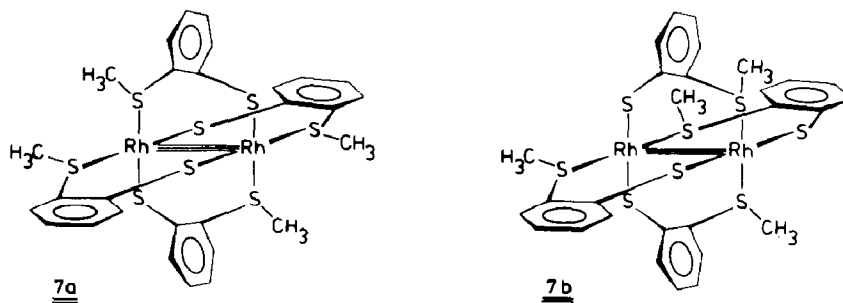
Insgesamt entspricht die Struktur den Erwartungen; vergleichbare Abstände und Winkel werden auch in anderen Rh–S-Verbindungen, wie z.B.  $[\text{Rh}(\text{Sacac})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$  (320 pm) [27] oder  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Et-mnt})]$  (232 pm) [28] gefunden.

### $\text{Rh}^{\text{II}}$ -Komplexe

Während die  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Komplexe neben den Schwefelliganden stets noch Koliganden wie CO oder  $\text{PPh}_3$  enthielten, ließen sich mit  $\text{Rh}^{\text{II}}$ -Komplexen ausschließlich schwefelkoordinierte Rh-Zentren erzeugen. Das zweikernige  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)_2]_2$  (**7**) bildet sich sofort nach Zugabe des Liganden zur Lösung von  $[\text{Rhac}_2]_2$ , wobei die Farbe der Lösung von grün nach rot umschlägt.

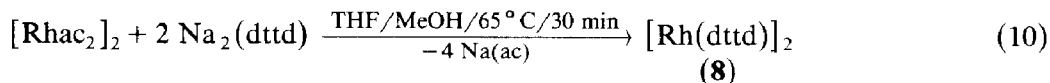


**7** ist löslich in THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  sowie DMSO und weist im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei gleichintensive  $\text{CH}_3$ -Singulets auf: Da auch bei höherer Temperatur ( $50^{\circ}\text{C}$ ) das Spektrum unverändert bleibt, dürften sie am ehesten mit dem Vorliegen der beiden Strukturisomeren **7a** bzw. **7b** zu erklären sein.



Die Zweikernigkeit von **7** folgern wir aus dem FD-Massenspektrum, in dem ausschließlich das Molekülion bei  $m/e = 826$  auftritt; das Fehlen jeglicher Fragmentationen läßt sich als Indiz dafür werten, daß die  $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}^-$ -Liganden gemäß **7a** bzw. **7b** wie im  $[\text{Rhac}_2]_2$  als Brückenliganden zwischen den beiden Rh-Zentren fungieren.

Die Umsetzung nach Gl. 9 ließ eine vollständige Substitution der Acetat-Liganden auch durch den vierzähligen Liganden  $\text{dtttd}^{2-}$  erwarten. Bei der Umsetzung nach Gl. 10 ist jedoch Erhitzen notwendig, um einen Farbumschlag von grün nach



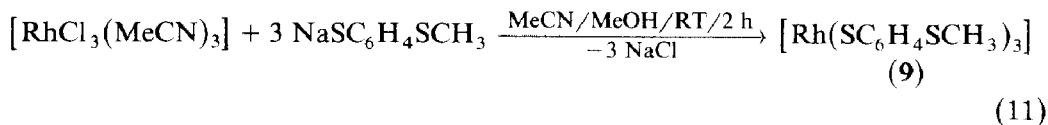
rotbraun zu erreichen. Bereits beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt **8** als braunes Pulver aus. Es ist außer in DMSO praktisch unlöslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln, und da sich kein Massenspektrum der Verbindung erhalten ließ, können wir auf die Zweikernigkeit nur in Analogie zu **7** schließen.

Alle Versuche, **7** bzw. **8** mit kleinen Molekülen bzw. Ionen wie CO,  $\text{NO}^+$ , NO,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  oder  $\text{NH}_3$  umzusetzen, haben bislang entweder zu keiner Reaktion geführt oder Produkte ergeben, die nicht näher charakterisiert werden konnten.

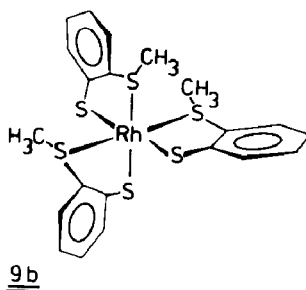
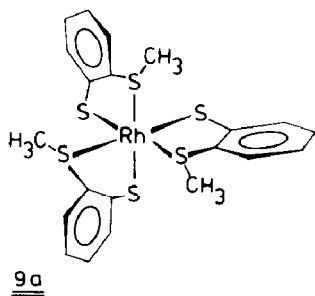
### *Rh<sup>III</sup>-Komplexe*

Da bei vielen Reaktionen von Rhodium-Komplexen ein leichter Wechsel zwischen  $\text{Rh}^I$  und  $\text{Rh}^{III}$  auftritt, haben wir außerdem versucht, auf dem Weg über  $\text{Rh}^{III}$ -Verbindungen zu ausschließlich schwefelkoordinierten  $\text{Rh}^I$ -Komplexen zu gelangen; diese Versuche haben bisher jedoch nur  $\text{Rh}^{III}$ -Verbindungen ergeben.

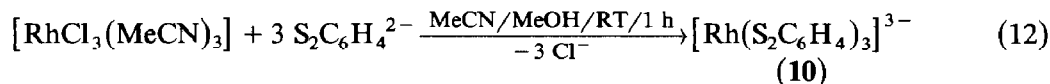
Mit dem Na-Salz von *o*-Methylthiobenzolthiolat bildet sich nach Gl. 11 das orange-



farbene Produkt  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)_3]$  (**9**), das beim Abkühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  mikrokristallin aus der Reaktionslösung ausfällt. Das Molekülion der Verbindung läßt sich außer im FD- auch im EI-Massenspektrum bei  $m/e = 568$  beobachten. Fragmentationen wie  $[\text{Rh}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^+$  ( $m/e = 523$ ),  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)_2]^+$  ( $m/e = 413$ ) oder  $[\text{Rh}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^+$  ( $m/e = 398$ ) weisen darauf hin, daß Abspaltungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen aus dem Liganden wie auch Abspaltungen des gesamten Liganden nebeneinander erfolgen können. **9** ist diamagnetisch und für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen des Liganden werden bei  $90^\circ\text{C}$  (in  $\text{DMSO}-d_6$ ) vier Singletts beobachtet. Dies ist plausibel dadurch zu erklären, daß sich die beiden möglichen Isomere **9a** und **9b** nebeneinander gebildet haben, wobei **9a** eine dreizählige Achse und drei magnetisch äquivalente  $\text{SCH}_3$ -Gruppen, **9b** hingegen keine Symmetrie und somit drei unterschiedliche  $\text{SCH}_3$ -Gruppen besitzt. Vorausgesetzt wird dabei, daß die  $\text{CH}_3$ -Gruppen am Thioether-S-Atom invertieren können. Diese Annahme wird gestützt durch ein Tieftemperaturspektrum ( $-60^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ), in dem die ursprünglichen vier Signale in eine Vielzahl von Singuletts aufspalten.

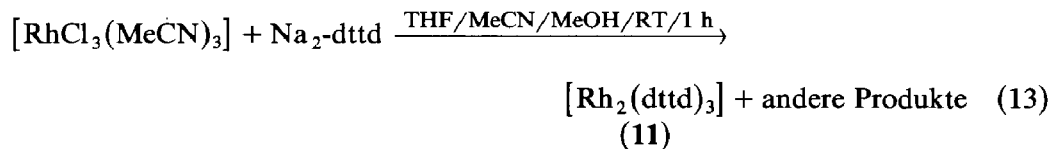


Die analoge Umsetzung mit dem Dithiolat-Liganden  $S_2C_6H_4^{2-}$  nach Gl. 12 führt zu

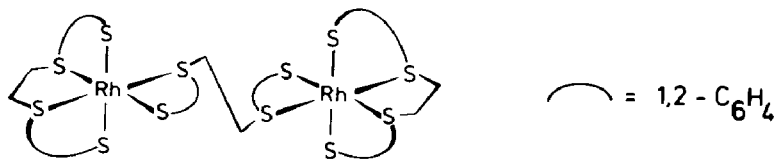


$[Rh(S_2C_6H_4)_3]^{3-}$  (10), das sowohl als  $Na^+$ - wie als  $NMe_4^+$ -Salz isoliert wurde. Die braunen bzw. orangefarbenen Salze sind gut löslich in Wasser und mäßig löslich in MeOH, MeCN sowie DMSO. Als Feststoff ist  $(NMe_4)_3[Rh(S_2C_6H_4)_3]$  (10) licht- und luftstabil; die Lösungen verfärben sich jedoch bei Lichtzutritt langsam braun.

Bei der Umsetzung des vierzähligen Liganden  $dttd^{2-}$  mit  $[RhCl_3(MeCN)_3]$  nach Gl. 13 fällt sofort ein rotbrauner Feststoff aus der Reaktionslösung aus, der als



$[Rh_2(dttd)_3]$  (11) charakterisiert wurde. 11 ist in den meisten gängigen Lösungsmitteln sehr schwer und auch in  $CHCl_3$ , DMF und DMSO nur mäßig löslich. Die Zweikernigkeit des Komplexes läßt sich aus dem FD-Massenspektrum folgern, in dem zwar nicht das Molekülion bei  $m/e = 1131$  zu beobachten ist, wohl aber eine Reihe von Fragmentationen wie  $[Rh(dttd)(S_2C_6H_4C_2H_4)]^+$  ( $m/e = 579$ ),  $[Rh(dttd)(S_2C_6H_4CH_2)]^+$  ( $m/e = 565$ ) und  $[Rh(dttd)(S_2C_6H_4)]^+$  ( $m/e = 551$ ). Insbesondere das Fragmentation bei  $m/e = 565$  weist auf eine Struktur hin, in der zwei  $[Rh(dttd)]$ -Fragmente über einen  $dttd^{2-}$ -Liganden verbrückt sind.



Die beobachteten Fragmentationen lassen sich dann plausibel durch "symmetrische" Spaltung der  $C_2H_4$ -Gruppe des verbrückenden  $dttd^{2-}$ -Liganden bzw. durch "unsymmetrische" Spaltung der C(alkyl)-S-Bindungen deuten.

Reaktionen von 11 ließen sich wegen seiner Schwerlöslichkeit bislang nicht untersuchen; orientierende Umsetzungen von  $[Rh(S_2C_6H_4)_3]^{3-}$  (10) und  $[Rh(SC_6H_4SCH_3)_3]$  (9) mit z.B. CO,  $PMe_3$ ,  $N_2H_4$ ,  $NaBH_4$  oder BuLi haben, soweit überhaupt eine Reaktion beobachtet wurde, bisher noch keine zweifelsfrei interpretierbaren Ergebnisse geliefert.

In Tab. 4 sind ausgewählte NMR- und IR-Daten der Komplexe zusammengefaßt.

Tabelle 4

Ausgewählte NMR- und IR-Daten der Komplexe

Komplex	<sup>1</sup> H-NMR, δ (ppm) <sup>g</sup>	<sup>31</sup> P-NMR		ν(CO) (cm <sup>-1</sup> ) in KBr
		δ (ppm)	<sup>1</sup> J(Rh-P) (Hz)	
<b>1</b>	8.0–6.0 m (34, ArH) <sup>a</sup> 3.10 s (12, Me)	44.462 d	164.8 <sup>b</sup>	
<b>2</b>	8.2–6.4 m (34, ArH) <sup>c</sup> 2.50 s (3, Me)			
<b>3</b>	7.8–6.3 m (19, ArH) <sup>a</sup> 3.00 s (12, Me)	39.645 d	147.1	1920
<b>4</b>	8.0–6.8 m (19, ArH) <sup>d</sup> 2.93 s (3, Me)	39.525 d	158.1	1960
<b>5</b>	7.9–6.8 m (4, ArH) <sup>a</sup> 3.03 s (12, Me)			2000, 1940
<b>6</b>	7.9–6.8 m (4, ArH) <sup>a</sup> 3.1–2.6 m (3, Me) <sup>h</sup>			2060, 1980, (1760)
<b>7</b>	7.7–6.7 m (4, ArH) <sup>e</sup> 2.80 s; 2.65 s (3, Me) <sup>j</sup>			
<b>8</b>	7.9–6.5 m (8, ArH) <sup>a</sup> 4.0–3.4 m (4, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sup>h</sup>			
<b>9</b>	7.7–6.8 m (4, ArH) <sup>i</sup> 2.76 s; 2.68 s; 2.65 s; 2.56 s. (3, Me) <sup>j</sup>			
<b>10</b>	7.2–6.4 m (4, ArH) <sup>f</sup> 3.10 s (12, Me)			
<b>11</b>	7.8–6.7 m (8, ArH) <sup>e</sup> 3.8–2.5 m (4, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sup>h</sup>			

m = Multiplett, s = Singulett, d = Dublett. <sup>a</sup> In DMSO-*d*<sub>6</sub>. <sup>b</sup> In DMF-*d*<sub>7</sub>. <sup>c</sup> In THF-*d*<sub>8</sub>. <sup>d</sup> In CDCl<sub>3</sub>. <sup>e</sup> In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>f</sup> In D<sub>2</sub>O. <sup>g</sup> Zuordnung und relative Intensität in Klammern. <sup>h</sup> Breite, schlecht aufgelöste Signale. <sup>i</sup> In DMSO-*d*<sub>6</sub> bei 90 °C. <sup>j</sup> Angegeben ist die Gesamtintensität der Singulett.

## Resümee

Durch Umsetzung substitutionslabiler Rh<sup>I</sup>-, Rh<sup>II</sup>- und Rh<sup>III</sup>-Komplexe mit Thio-*l*- bzw. Thioetherthio-*l*-Liganden lassen sich schwefelkoordinierte Rh-Zentren erzeugen. Die Rh<sup>I</sup>-Komplexe sind erwartungsgemäß planar vierfach koordiniert; dies wird für [Rh(CO)(PPh<sub>3</sub>)(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>3</sub>)] (**4**) durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen. Die anionischen Komplexe [RhL<sup>1</sup>L<sup>2</sup>(S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]<sup>-</sup> (L<sup>1</sup> = L<sup>2</sup> = CO; L<sup>1</sup> = L<sup>2</sup> = PPh<sub>3</sub>; L<sup>1</sup> = CO, L<sup>2</sup> = PPh<sub>3</sub>) sind hochreaktiv; z.B. lassen sich die CO- bzw. PPh<sub>3</sub>-Kolliganden wechselseitig durch CO bzw. PPh<sub>3</sub> substituieren, und [Rh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]<sup>-</sup> (**1**) katalysiert die Sauerstoffübertragung von DMSO auf den PPh<sub>3</sub>-Liganden. Mit Rh<sup>II</sup> bzw. Rh<sup>III</sup> wurden zwei- bzw. einkernige Komplexe erhalten, in denen Rhodium ausschließlich von Schwefelliganden koordiniert ist; an diese Verbindungen ließen sich bislang weder CO, NO noch Phosphine zusätzlich koordinieren.

## Dank

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken.



## Literatur

- 1 XXXIX. Mitteilung: D. Sellmann, B. Seubert, M. Moll und F. Knoch, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 (a) F.H. Jardine, *J. Chem. Soc. (A)*, (1976) 1711; (b) F.H. Jardine, *Progr. Inorg. Chem.*, 28 (1981) 61.
- 3 B.R. James, *Coord. Chem. Rev.*, 1 (1966) 505.
- 4 Gmelin, *Handbuch der Anorgan. Chemie, Syst. Nr. 64, Rh-Coord. Comp.*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1984, und dort zit. Lit.
- 5 S.D. Conradson, B.K. Burgess, W.E. Newton, K.O. Hodgson, J.W. McDonald, J.F. Rubinson, S.J. Gheller, L.E. Mortenson, M.W.W. Adams, R.K. Mascharak, W.A. Armstrong und R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1972) 7935, und dort zit. Lit.
- 6 B.R. James und F.T.T. Ng, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.*, (1972) 1321.
- 7 W.D. Lemke, K.E. Travis, N.E. Takvoryan und D.E. Busch, *Adv. Chem. Ser.*, 150 (1976) 358.
- 8 R.P. Burns und C.A. McAuliffe, *Adv. Inorg. Radiochem.*, 22 (1979) 303.
- 9 D. Sellmann, M. Waeber, G. Binker und R. Boese, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 1541.
- 10 D. Sellmann, E. Böhlen, M. Waeber, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 984; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 981.
- 11 D. Sellmann, W. Ludwig, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 199.
- 12 I. Degani und R. Fochi, *Synth.*, 7 (1976) 471.
- 13 D. Sellmann, P. Kreutzer und E. Unger, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 190.
- 14 D. Sellmann und E. Böhlen, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1026.
- 15 J.A. Osborn und G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, 10 (1967) 67.
- 16 M.A. Bennett und P.A. Longstaff, *Chem. Ind. (London)*, (1965) 846.
- 17 J. Powell und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 211.
- 18 G.A. Rempel, P. Legzdins, H. Smith und G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, 13 (1972) 90.
- 19 (a) B. Catsikis und M.L. Good, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 4 (1968) 529; (b) Weitere Einzelheiten zu der Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53088, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 20 N.G. Connelly und J.A. McCleverty, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 1621.
- 21 M.P. Coughlan (Hrsg.), *Molybdenum and Molybdenum Containing Enzymes*, Pergamon Press, New York, 1980.
- 22 E.W. Harlan, J.M. Berg und R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 6992.
- 23 J.M. Berg und R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 925.
- 24 G.L. Geoffrey und M.E. Keeney, *Inorg. Chem.*, 16 (1975) 205.
- 25 Eine solche Ligandensubstitution wurde auch am entsprechenden Komplex  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{mnt})]^-$  beobachtet [20].
- 26 F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1982, S. 174.
- 27 L.J. Botha, S.S. Basson und J.G. Leipoldt, *Inorg. Chim. Acta*, 126 (1987) 25.
- 28 C.-H. Cheng und R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2438.