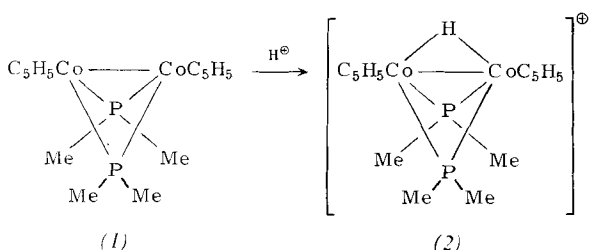


- [4] M. Baudler, Ch. Gruner, H. Tschäbunin, J. Hahn, Chem. Ber., im Druck.  
 [5] M. Baudler, J. Hellmann, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.  
 [6] H. Kriegsmann, H. Hoffmann, Z. Chem. 3, 268 (1963).  
 [7] Herstellung analog zur Synthese von  $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Se}$  nach M. Schmidt, H. Ruf, Chem. Ber. 96, 784 (1963).  
 [8] M. Baudler, Pure Appl. Chem. 52, 755 (1980), zit. Lit.  
 [9] a) K.-F. Tebbe, Z. Anorg. Allg. Chem. 468, 202 (1980); b) M. Fehér, R. Fröhlich, K.-F. Tebbe, ibid. 446, 169 (1978); c) B. Freckmann, R. Fröhlich, K.-F. Tebbe, Abstr. 5. Europ. Cryst. Meet., Copenhagen, 90-P2-5a (1979).

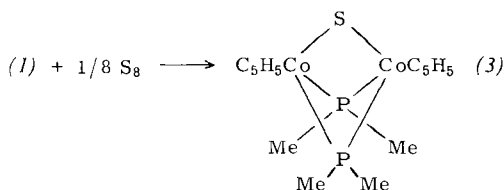
## Elektrophile Addition eines Schwefel-, Selen- und Telluratoms sowie eines $\text{SO}_2$ -Moleküls an eine Metall-Metall-Bindung<sup>[\*\*]</sup>

Von Werner Hofmann und Helmut Werner<sup>[\*]</sup>

Wir haben kürzlich gezeigt<sup>[1a]</sup>, daß der Zweikernkomplex (1) nucleophil ist. Er reagiert bereits bei Raumtemperatur rasch mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  zum Kation (2), das eine symmetrische, gewinkelte  $\text{CoHCo}$ -Brücke enthält. Die  $\text{CoCo}$ -Abstände in (1) und (2) (untersucht als  $\text{BPh}_4$ -Salz) unterscheiden sich nur wenig [(1): 2.544 Å; (2): 2.517 Å]<sup>[1b]</sup>. Dies weist darauf hin, daß durch die Protonierung die Metall-Metall-Wechselwirkung wenig beeinträchtigt wird und die Bindungsverhältnisse in der  $\text{Co}_2\text{H}$ -Einheit durch eine cyclische (3z,2e)-Bindung beschrieben werden können.



Ein Bruch der  $\text{Co}-\text{Co}$ -Bindung sollte stattfinden, wenn das an (1) addierte Elektrophil  $\text{El}$  zwei freie, zur Bindungsbildung verfügbare Elektronen hat, die mit den Elektronen der Metall-Metall-Bindung zwei kovalente  $\text{M}-\text{El}$ -Bindungen bilden können. Die Atome der 6. Hauptgruppe erfüllen diese Voraussetzung. Unter sehr ähnlichen Bedingungen wie mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  reagiert (1) mit Cyclooctaschwefel zum Zweikernkomplex (3). Elementaranalysen und Massenspektren bestätigen die angegebene Zusammensetzung.

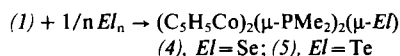


Die Selen- und Tellur-Verbindungen (4) und (5) sind analog erhältlich, bilden sich jedoch erheblich langsamer als (3), so daß gute Ausbeuten nur bei Verwendung eines größeren Überschusses an Se bzw. Te zu erzielen sind.

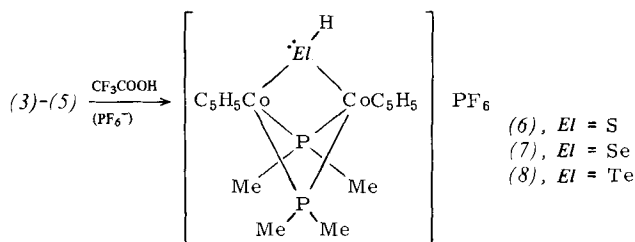
[\*] Prof. Dr. H. Werner, Dr. W. Hofmann  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*\*] Basische Metalle, 26. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt. cand. chem. E. Wittmann danken wir für experimentelle Mitarbeit. - 25. Mitteilung: R. Feser, H. Werner, Angew. Chem. 92, 960 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 940 (1980).

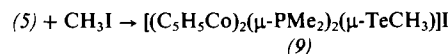
Graues Selen ist gegenüber (1) reaktiver als die schwarze Modifikation.



Die brückenbildenden Chalcogenatome in (3)–(5) sind nucleophil. Daher ergeben diese Zweikernkomplexe mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  bei anschließender Zugabe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  die rotbraunen, luftstabilen Salze (6)–(8), die in Nitromethan die Leitfähigkeit von 1:1-Elektrolyten aufweisen. Unseres Wissens ist erst ein Beispiel für eine zweikernige Übergangsmetallverbindung mit brückenbildenden  $\text{TeH}$ -Liganden bekannt<sup>[2]</sup>.

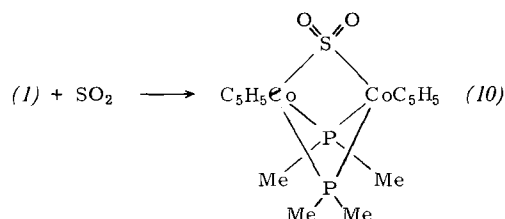


Die Addition eines Methyl-Kations an die Chalcogenbrücke ist ebenfalls möglich. Als Beispiel wurde der Komplex (9) synthetisiert, der bereits bei Raumtemperatur aus (5) und Methyljodid in Ether entsteht.



Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Kationen von (8) und (9) (Tabelle 1) lassen erkennen, daß als Folge der Protonierung bzw. Methylierung die Symmetrie erniedrigt wird, d. h. das Chalcogenatom der  $\text{ElH}$ - bzw.  $\text{ElCH}_3$ -Brücke pyramidal und nicht trigonal-planar koordiniert ist. Anders als (7) und (8) zeigt (6) bei Raumtemperatur nur zwei NMR-Signale für die  $\text{PMe}_2$ -Protonen, was auf eine rasche Inversion am Schwefel hinweist. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses nimmt in der Reihe  $\text{S} > \text{Se} > \text{Te}$  ab und folgt damit dem Trend, der nach der Stellung dieser Elemente im Periodensystem zu erwarten ist.

Die Nucleophilie von (1) zeigt sich auch in der raschen Reaktion mit  $\text{SO}_2$  zu (10). Die schwarzbraunen, luftstabilen Kristalle lösen sich wesentlich schlechter als (1) in unpolaren Solventien, was mit dem erwarteten stärker polaren Charakter des  $(\mu\text{-SO}_2)$ -Komplexes in Einklang ist.



Die Reaktivität zweikerniger Übergangsmetallkomplexe, in denen formal eine Metall-Metall-Doppelbindung vorliegt, gegenüber Elektrophilen, insbesondere gegenüber  $\text{CH}_2$  und Carbenen, haben Herrmann et al.<sup>[3a]</sup>, Shapley et al.<sup>[3b]</sup> und Stone et al.<sup>[3c]</sup> in jüngster Zeit untersucht, vor allem am Rhodiumkomplex  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2]$ . Über eine Reaktion dieser Verbindung mit Schwefel, Selen, Tellur oder  $\text{SO}_2$  ist nichts bekannt. Nach Balch et al.<sup>[4a]</sup> und

Brown et al.<sup>[4b]</sup> können die Zweikernkomplexe  $[\text{C}(\mu\text{-dpm})_2]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ;  $\text{dpm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ ), die eine *MM-Einfachbindung* enthalten, sowohl ein Schwefelatom als auch  $\text{SO}_2$  addieren. Wir vermuten aufgrund der bis jetzt erhaltenen Ergebnisse, daß (1) – und möglicherweise auch die analogen Verbindungen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ <sup>[5]</sup> und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-SMe})_2]$ <sup>[6]</sup> – eine ähnlich ausgeprägte Reaktivität gegenüber Elektrophilen wie die oben genannten Palladium- bzw. Platin-Komplexe haben. Die Aktivierung kleiner Moleküle durch Koordination an zwei Metallzentren ist vor allem für die Katalyse<sup>[7]</sup> – gerade bei Modellstudien zur Fischer-Tropsch-Synthese<sup>[8]</sup> – von aktuellem Interesse.

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Komplexe (3)–(5) und (8)–(10) ( $\delta$ -Werte, TMS int.;  $J$  in Hz).

Komplex	Solvens	$\text{C}_5\text{H}_5$	$\delta$	$\mu\text{-PMe}_2$	$J$ (PH)	$\mu\text{-EIR}$
(3)	$\text{C}_6\text{H}_6$	4.40 s	2.45 vt [a] 1.47 vt [b]			
(4)	$\text{C}_6\text{H}_6$	4.37 s	2.50 vt [a] 1.46 vt [b]			
(5)	$\text{C}_6\text{H}_6$	4.37 s	2.61 vt [a] 1.40 vt [b]			
(8)	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	4.94 s	2.36 d (6H) 1.94 d (12H) 1.83 d (6H)	12.0 11.0 11.0		[c]
(9)	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	4.74 s	1.88 d (6H) 1.85 d (12H) 1.64 d (6H)	12.0 12.0 12.0		1.70 [d]
(10)	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	4.39 s	2.50 vt [a] 1.85 vt [b]			

[a]  $N = 14.0$  Hz. [b]  $N = 12.0$  Hz. [c] Signal durch  $\text{PMe}_2$ -Signal verdeckt. [d] Signal mit Signalen der  $\text{PMe}_2$ -Protonen überlagert.

#### Arbeitsvorschrift

(3)–(5): Eine Lösung von 1.97 g (5.3 mmol) (1) und 172 mg (0.67 mmol)  $\text{S}_8$  in 25 mL  $\text{C}_6\text{H}_6$  wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird im Vakuum vollständig entfernt, der Rückstand mit Tetrahydrofuran (THF) extrahiert und das Produkt durch Hexan gefällt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Silicagel mit Ether. (3), rotbraune Kristalle,  $Z_p = 116\text{--}118^\circ\text{C}$ , Ausbeute 1.19 g (53%). – Zur Herstellung von (4) wird Selen in fünf-fachem Überschuß, zur Herstellung von (5) Tellur in 25-fachem Überschuß (jeweils fein gemörsert) verwendet. Die Reaktionszeit beträgt 36 h (Se) bzw. 48 h (Te). (4), rotbraune Kristalle,  $Z_p = 135^\circ\text{C}$ , Ausbeute 55%; (5), rotbraune Kristalle,  $Z_p = 170^\circ\text{C}$ , Ausbeute 50%.

(10): Eine Lösung von 432 mg (1.17 mmol) (1) in 5 mL  $\text{C}_6\text{H}_6$  wird in  $\text{SO}_2$ -Atmosphäre 5 min gerührt. Das Solvens wird im Vakuum vollständig entfernt und der Rückstand aus THF/Hexan umkristallisiert. (10), schwarzbraune Kristalle,  $F_p = 176\text{--}178^\circ\text{C}$ , Ausbeute 380 mg (75%).

Eingegangen am 17. März 1981 [Z 937]

- [1] a) H. Werner, W. Hofmann, Angew. Chem. 91, 172 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 158 (1979); b) H. Werner, W. Hofmann, J. Kocal, A. Kühn, L. F. Dahl, noch unveröffentlicht; siehe auch [6b].  
 [2] V. Küllmer, H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 228 (1977).  
 [3] a) W. A. Herrmann, Ch. Bauer, J. Plank, W. Kalcher, D. Speth, M. L. Ziegler, Angew. Chem. 93, 212 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 193 (1981); W. A. Herrmann, Ch. Bauer, J. Organomet. Chem. 204, C21 (1981); W. A. Herrmann, Adv. Organomet. Chem., im Druck; b) A. D. Clauss, P. A. Dimas, J. R. Shapley, J. Organomet. Chem. 201, C31 (1980); c) N. M. Boag, M. Green, R. M. Mills, G. N. Pain, F. G. A. Stone, P. Woodward, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 1171.  
 [4] a) A. L. Balch, L. S. Benner, M. M. Olmstead, Inorg. Chem. 18, 2966 (1979); b) M. P. Brown, J. R. Fisher, R. J. Puddephatt, K. R. Seddon, ibid. 18, 2808 (1979).

- [5] R. G. Hayter, L. F. Williams, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1977 (1964).  
 [6] a) R. B. King, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc. 83, 3600 (1961); b) W. Hofmann, Dissertation, Universität Würzburg 1980.  
 [7] E. L. Muetterties, Bull. Soc. Chim. Belg. 84, 959 (1975); 85, 451 (1976).  
 [8] E. L. Muetterties, J. Stein, Chem. Rev. 79, 479 (1979); C. Masters, Adv. Organomet. Chem. 17, 61 (1979); P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, Acc. Chem. Res. 13, 121 (1980).

#### Carbenanalogue Germylene (Germandiyle): Singulett oder Triplett?

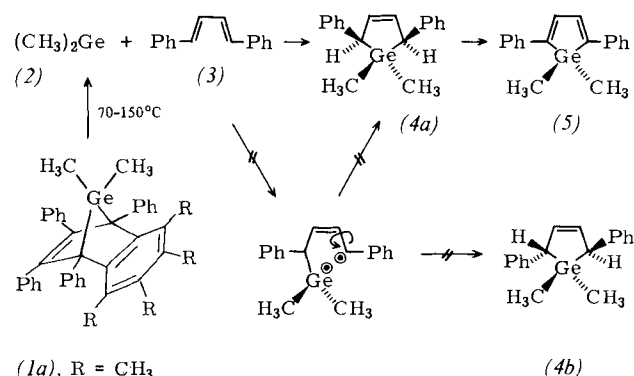
#### Erste stereospezifische Cycloadditionen von $\text{R}_2\text{Ge}$ an konjugierte Diene<sup>[\*\*]</sup>

Von Michael Schriewer und Wilhelm P. Neumann<sup>[\*]</sup>

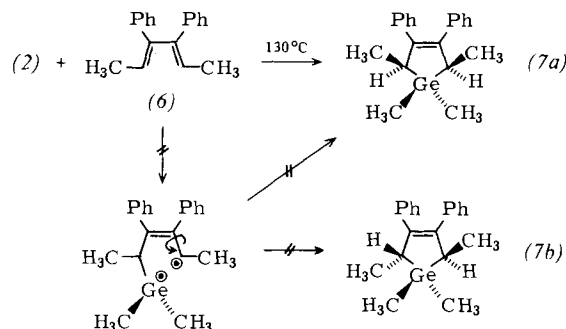
Singulett-Carbene addieren sich stereospezifisch, Triplett-Carbene nicht stereospezifisch an Olefine<sup>[1]</sup>. Bei Silandiolen  $\text{R}_2\text{Si}$  ist die Diskussion noch nicht beendet<sup>[2]</sup>; Experimente zum Singulett-Triplett-Problem bei Germylenen  $\text{R}_2\text{Ge}$  waren bisher nicht bekannt.

Die glatte Thermolyse von 7-Germa-norbornadienen, z. B. (1), ermöglicht die Gewinnung von Germylenen bei  $70\text{--}150^\circ\text{C}$ <sup>[3]</sup>. Wir prüften nun, ob so erzeugte Spezies, z. B. Dimethylgermylen (2), bei der 1,4-Addition an konjugierte Diene<sup>[4]</sup> als Singulett oder als Triplett reagieren.

Bei der Umsetzung von (2) mit (*E,E*)-1,4-Diphenylbutadien (3) erhielten wir ausschließlich das *cis*-Addukt (4a) (Tabelle 1), dessen Dehydrierung zu (5) führt. Das *trans*-Isomer (4b) entsteht nicht. Die Isomerisierung  $(4a) \rightleftharpoons (4b)$  findet erst bei UV-Bestrahlung von reinem (4a) statt.



Ähnlich bildet reines (*E,E*)-3,4-Diphenyl-2,4-hexadien (6) mit (2) [aus (1a)] ausschließlich das *cis*-Produkt (7a) (Tabelle 1) und keine nachweisbaren Mengen an *trans*-Isomer (7b).



[\*] Prof. Dr. W. P. Neumann, Dipl.-Chem. M. Schriewer  
 Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität  
 Otto-Hahn-Straße 1, D-4600 Dortmund 50

[\*\*] M. Schriewer, Dissertation, Universität Dortmund 1981. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.