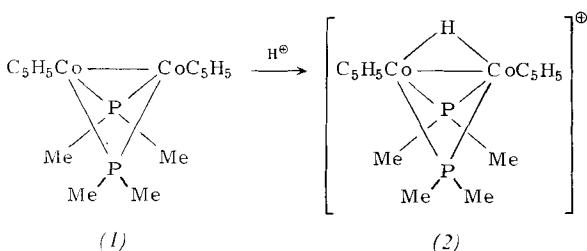


- [4] M. Baudler, Ch. Gruner, H. Tschäbunin, J. Hahn, Chem. Ber., im Druck.
 [5] M. Baudler, J. Hellmann, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
 [6] H. Kriegsmann, H. Hoffmann, Z. Chem., 3, 268 (1963).
 [7] Herstellung analog zur Synthese von $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Se}$ nach M. Schmidt, H. Ruf, Chem. 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).

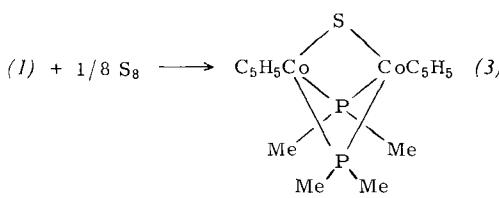
Elektrophile Addition eines Schwefel-, Selen- und Telluratoms sowie eines SO_2 -Moleküls an eine Metall-Metall-Bindung^[**]

Von Werner Hofmann und Helmut Werner^[*]

Wir haben kürzlich gezeigt^[1a], daß der Zweikernkomplex (1) nucleophil ist. Er reagiert bereits bei Raumtemperatur rasch mit CF_3COOH zum Kation (2), das eine symmetrische, gewinkelte CoHCo-Brücke enthält. Die Co-Co-Abstände in (1) und (2) (untersucht als BPh_4 -Salz) unterscheiden sich nur wenig [(1): 2.544 Å; (2): 2.517 Å]^[1b]. Dies weist darauf hin, daß durch die Protonierung die Metall-Metall-Wechselwirkung wenig beeinträchtigt wird und die Bindungsverhältnisse in der Co_2H -Einheit durch eine cyclische (3z,2e)-Bindung beschrieben werden können.

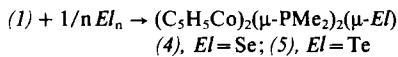


Ein Bruch der Co—Co-Bindung sollte stattfinden, wenn das an (1) addierte Elektrophil $E\ddot{\ell}$ zwei freie, zur Bindungsbildung verfügbare Elektronen hat, die mit den Elektronen der Metall-Metall-Bindung zwei kovalente M— $E\ddot{\ell}$ -Bindungen bilden können. Die Atome der 6. Hauptgruppe erfüllen diese Voraussetzung. Unter sehr ähnlichen Bedingungen wie mit CF_3COOH reagiert (1) mit Cyclooctaschwefel zum Zweikernkomplex (3). Elementaranalysen und Massenspektren bestätigen die angegebene Zusammensetzung.

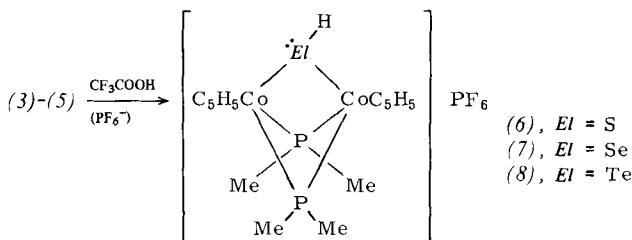


Die Selen- und Tellur-Verbindungen (4) und (5) sind analog erhältlich, bilden sich jedoch erheblich langsamer als (3), so daß gute Ausbeuten nur bei Verwendung eines größeren Überschusses an Se bzw. Te zu erzielen sind.

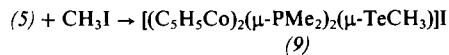
Graues Selen ist gegenüber (1) reaktiver als die schwarze Modifikation.



Die brückenbildenden Chalcogenatome in (3)–(5) sind nucleophil. Daher ergeben diese Zweikernkomplexe mit CF_3COOH bei anschließender Zugabe von NH_4PF_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 brückendenbildenden TeH -Liganden bekannt^[2].

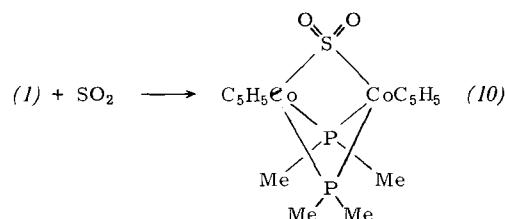


Die Addition eines Methyl-Kations an die Chalcogen-Brücke ist ebenfalls möglich. Als Beispiel wurde der Komplex (9) synthetisiert, der bereits bei Raumtemperatur aus (5) und Methyliodid in Ether entsteht.



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 $E\ddot{\ell}\text{H}$ - bzw. $E\ddot{\ell}\text{CH}_3$ -Brücke pyramidal und nicht trigonal-planar koordiniert ist. Anders als (7) und (8) zeigt (6) bei Raumtemperatur nur zwei NMR-Signale für die 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 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 (μ - SO_2)-Komplexes in Einklang ist.



Die Reaktivität zweikerniger Übergangsmetallkomplexe, in denen formal eine Metall-Metall-Doppelbindung vorliegt, gegenüber Elektrophilen, insbesondere gegenüber CH_2 und Carbenen, haben Herrmann et al.^[3a], Shapley et al.^[3b] und Stone et al.^[3c] 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 SO_2 ist nichts bekannt. Nach Balch et al.^[4a] und

[*] 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).

Brown et al.^[4b] können die Zweikernkomplexe $[\text{ClM}(\mu\text{-dpm})_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; dpm = Ph₂PCH₂PPh₂), die eine MM-Einfachbindung enthalten, sowohl ein Schwefelatom als auch SO₂ addieren. Wir vermuten aufgrund der bis jetzt erhaltenen Ergebnisse, daß (1) – und möglicherweise auch die analogen Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-PPh}_2)_2]^{[5]}$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\mu\text{-SMe})_2]^{[6]}$ – 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^[7] – gerade bei Modellstudien zur Fischer-Tropsch-Synthese^[8] – von aktuellem Interesse.

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten der Komplexe (3)–(5) und (8)–(10) (δ -Werte, TMS int.; J in Hz).

Komplex	Solvans	C ₅ H ₅	δ	$\mu\text{-PM}_{\text{e}}$	$\mu\text{-E/R}$
				J (PH)	
(3)	C ₆ H ₆	4.40 s	2.45 vt [a] 1.47 vt [b]		
(4)	C ₆ H ₆	4.37 s	2.50 vt [a] 1.46 vt [b]		
(5)	C ₆ H ₆	4.37 s	2.61 vt [a] 1.40 vt [b]		
(8)	CD ₃ NO ₂	4.94 s	2.36 d (6 H) 1.94 d (12 H) 1.83 d (6 H)	12.0 11.0 11.0	[c]
(9)	CD ₃ NO ₂	4.74 s	1.88 d (6 H) 1.85 d (12 H) 1.64 d (6 H)	12.0 12.0 12.0	1.70 [d]
(10)	CD ₃ 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 PMe₂-Signal verdeckt. [d] Signal mit Signalen der PMe₂-Protonen überlagert.

Arbeitsvorschrift

(3)–(5): Eine Lösung von 1.97 g (5.3 mmol) (1) und 172 mg (0.67 mmol) S₈ in 25 mL C₆H₆ 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, Zp = 116–118 °C, Ausbeute 1.19 g (53%). – Zur Herstellung von (4) wird Selen in fünfachem Überschuß, zur Herstellung von (5) Tellur in 25fachem Überschuß (jeweils fein gemörsert) verwendet. Die Reaktionszeit beträgt 36 h (Se) bzw. 48 h (Te). (4), rotbraune Kristalle, Zp = 135 °C, Ausbeute 55%; (5), rotbraune Kristalle, Zp = 170 °C, Ausbeute 50%.

(10): Eine Lösung von 432 mg (1.17 mmol) (1) in 5 mL C₆H₆ wird in SO₂-Atmosphäre 5 min gerührt. Das Solvens wird im Vakuum vollständig entfernt und der Rückstand aus THF/Hexan umkristallisiert. (10), schwarzbraune Kristalle, Fp = 176–178 °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. Sharpley, 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).

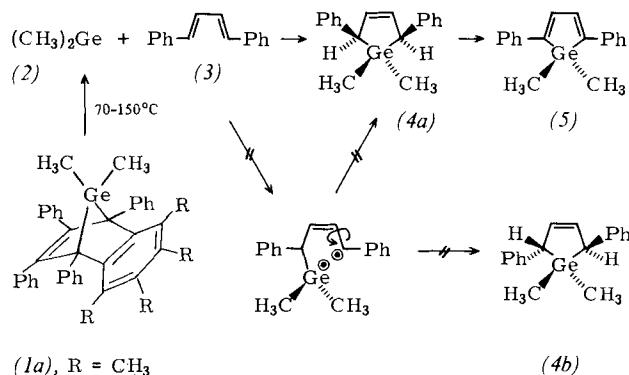
Carbenanaloge Germylene (Germandiyle): Singulett oder Triplet? Erste stereospezifische Cycloadditionen von R₂Ge an konjugierte Diene^[**]

Von Michael Schriewer und Wilhelm P. Neumann^[*]

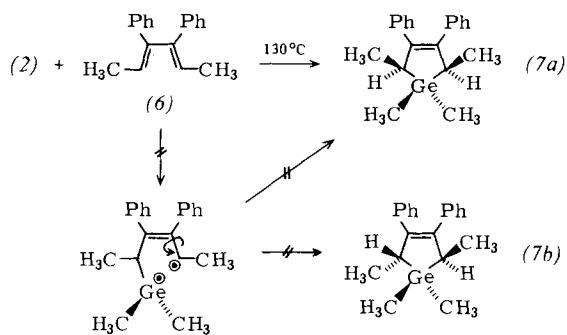
Singulett-Carbene addieren sich stereospezifisch, Triplet-Carbene nicht stereospezifisch an Olefine^[1]. Bei Silandiolen R₂Si ist die Diskussion noch nicht beendet^[2]; Experimente zum Singulett-Triplet-Problem bei Germylenen R₂Ge waren bisher nicht bekannt.

Die glatte Thermolyse von 7-Germa-norbornadienen, z. B. (1), ermöglicht die Gewinnung von Germylenen bei 70–150 °C^[3]. Wir prüften nun, ob so erzeugte Spezies, z. B. Dimethylgermylen (2), bei der 1,4-Addition an konjugierte Diene^[4] als Singulett oder als Triplet 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.