

Fig. 1. Absorptionsspektren von 3 und 9 (Konzentration $1.72 \cdot 10^{-3}$ mol/L in Chloroform).

lektive Komplexliganden mit „eingebautem CT-Indikator“ angesehen werden, ein Prinzip, das von allgemeinem Interesse sein könnte.

Ein eingegangen am 8. Dezember 1982,
ergänzt am 14. Februar 1983 [Z 219]

- [1] Elektron-Donor-Acceptor-Verbindungen, 34. Mitteilung. – 33. Mitteilung: H. A. Staab, C. P. Herz, C. Krieger, M. Rentea, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [2] H. A. Staab, W. Rebafka, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3333; H. A. Staab, C. P. Herz, *Angew. Chem.* 89 (1977) 839; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 799; H. A. Staab, A. Döhling, C. Krieger, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1052, zit. Lit.
- [3] a) Elementaranalytische und spektroskopische Daten sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen; b) 1: orangerote Kristalle, $F_p = 120\text{--}122^\circ\text{C}$ (aus Essigester/Cyclohexan, 2:1); MS: m/z 416 (100%, M^+); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): $\delta = 2.00\text{--}3.25$ (m, 6 H), 3.62–3.82 (m, 14 H), 4.33 (d, $J = 2$ Hz, 2 H), 4.23 und 4.62 (AB, $J = 13$ Hz, 2 H), 6.17 (s, 1 H), 6.35 (t, $J = 2$ Hz, 1 H), 6.45 (s, 1 H), 6.68 (s, 1 H). – c) 2: orangerote Kristalle, $F_p = 68\text{--}70^\circ\text{C}$ (aus Ether/n-Heptan); MS: m/z 460 (100%, M^+); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.00\text{--}2.80$ (m, 6 H), 3.69 (s, 18 H), 4.27 (d, $J = 2$ Hz, 2 H), 4.48 (s, 2 H), 6.13 (t, $J = 1$ Hz, 1 H), 6.41 (t, $J = 2$ Hz, 1 H), 6.46 (s, 1 H), 6.68 (s, 1 H). – d) 3: orangefarbene Prismen, $F_p = 71\text{--}72^\circ\text{C}$ (aus Ether/n-Heptan); MS: m/z 504 (100%, M^+); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.80\text{--}2.25$ (m, 2 H), 2.25–2.80 (m, 4 H), 3.50–3.85 (m, 22 H), 4.31 (d, $J = 2$ Hz, 2 H), 4.52 (s, 2 H), 6.31 (t, $J = 1$ Hz, 1 H), 6.54 (s, 1 H), 6.60 (t, $J = 2$ Hz, 1 H), 6.81 (s, 1 H). – e) 4: orangefarbene Kristalle, $F_p = 88\text{--}90^\circ\text{C}$ (aus Essigester/Cyclohexan, 3:1); MS: m/z 548 (10%, M^+), 177 (100%); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.91$ (quint., $J = 7$ Hz, 2 H), 2.42 (t, $J = 7$ Hz, 2 H), 2.86 (t, $J = 7$ Hz, 2 H), 3.58–3.70 (m, 20 H), 3.71 (s, 3 H), 3.74 (s, 3 H), 4.34 (d, $J = 2$ Hz, 2 H), 4.52 (s, 2 H), 6.42 (t, $J = 1$ Hz, 1 H), 6.59 (s, 1 H), 6.74 (t, $J = 2$ Hz, 1 H), 6.87 (s, 1 H).
- [4] Ausgehend von 1,3-Bis(2,5-dimethoxyphenyl)propan (R. E. Moser, H. G. Cassidy, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 2602) ergab Chlormethylierung und Hydrolyse 4,4'-Trimethylenbis(2,5-dimethoxybenzylalkohol) [3a]. Brommethylierung 1,3-Bis(4-brommethyl-2,5-dimethoxyphenyl)propan [3a].
- [5] Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese von 1–4: Zu einer Lösung von 0.4 mmol 5, 6, 7 oder 8 in 40 mL Acetonitril tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.8 mmol Diammonium-hexanitratocerat in 10 mL Wasser. Nach 20 min extrahiert man mit Dichlormethan, trocknet den Extrakt über Magnesiumsulfat, engt im Vakuum ein und chromatographiert den Rückstand aus Cyclohexan/Essigester an Silicagel.

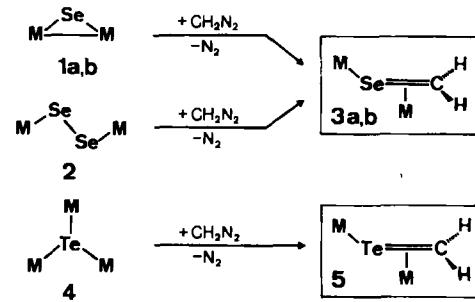
Seleno- und Telluroformaldehyd als Brückenliganden in Übergangsmetallkomplexen**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Josef Weichmann,
Ricardo Serrano, Klaus Blechschmitt, Heike Pfisterer
und Manfred L. Ziegler

Professor Hermann Schildknecht zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Organometallchemie des Formaldehyds hat mit Beiträgen von Roper et al. neue Perspektiven der metallkatalysierten Kohlenmonoxid-Hydrierung eröffnet^[5]. Von den Homologen $\text{H}_2\text{C}=\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) konnte Thioformaldehyd in freiem Zustand spektroskopisch charakterisiert^[6] und durch Komplexierung stabilisiert werden^[9]; für Selenoformaldehyd gibt es unseres Wissens nur spektroskopische Indizien; monomerer Telluroformaldehyd wurde bisher weder als reaktive Zwischenstufe noch als Komplexligand beschrieben. Mit einem neuen Synthesekonzept, nämlich Methylen-Addition an Bindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, ist uns die Synthese der ersten Organometall-Verbindungen von Seleno- und Telluroformaldehyd gelungen, in denen diese Spezies als Brückenliganden fungieren^{***}.

Die durch Umsetzung der metallischen Se- und Te-Modifikationen mit den Tetrahydrofuran-Komplexen ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{-THF}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) erhältlichen μ_2 -Seleno- bzw. μ_3 -Tellur-Komplexe 1, 2, 4^[11–13] reagieren bei -70°C rasch und quantitativ mit Diazomethan unter N_2 -Eliminierung zu tiefblauen, gut kristallisierenden, luftbeständigen Produkten $[(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\text{X}=\text{CH}_2)]$ (3a, 3b, 5).



$\text{M} = (\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ (1b, 3b)
 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ (1a, 2, 3a, 4, 5)

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, J. Weichmann, Dr. R. Serrano
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. M. L. Ziegler, K. Blechschmitt, H. Pfisterer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Übergangsmetall-Methylen-Komplexe, 41. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Spanischen Erziehungsministerium (Stipendium R. S.) unterstützt. – 40. Mitteilung: W. A. Herrmann, C. Bauer, M. L. Ziegler, H. Pfisterer, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) C 54.

[***] Anmerkung bei der Korrektur (13. 3. 1983): Auf diesem Wege ist auch die analoge Thioformaldehyd-Verbindung zugänglich [M. Herberhold, W. Ehrenreich, W. Bühlmeyer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) Nr. 4]. Über andere Wege zu Thio-, Seleno- und Telluroformaldehyd-Komplexen berichten W. Paul, H. Werner, *ibid.* 95 (1983) 333 bzw. 22 (1983) Nr. 4; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 396; C. E. L. Headford, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, im Druck. Nach unserer Methode ist auch der erste Germyleiden-Komplex ($\mu_3\text{-GeCH}_2\text{)(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}\text{Mn}(\text{CO})_2$) erhältlich (W. A. Herrmann, J. Weichmann, unveröffentlicht).

Das im Reaktionsschema skizzierte Molekülgerüst der neuen Zweikernkomplexe wird durch IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie Massenspektren und für das Beispiel 3a durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Fig. 1). Das Molekül 3a ist aus zwei über das Chalkogenatom

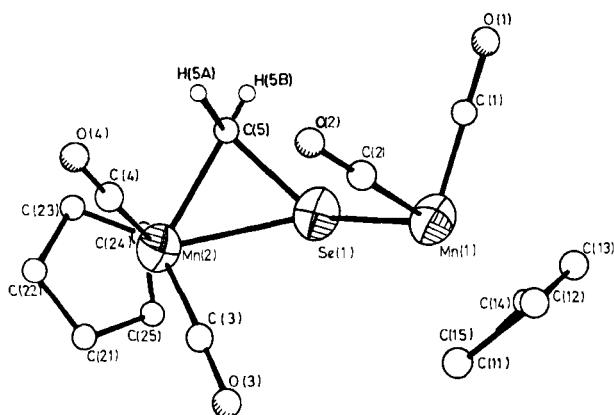
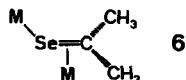


Fig. 1. Struktur des μ_2,η^2 -Selenoformaldehyd-Komplexes 3a im Kristall. Monoklin, Raumgruppe $C_{2h}^1-P2_1/n$, $a = 1561.6(6)$, $b = 1315.2(5)$, $c = 1599.9(4)$ pm, $\beta = 103.95(3)^\circ$, $Z = 4$; 2599 Reflexe, $R_w = 0.039$. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung enthält das vollständige Manuskript der Supplement-Ausgabe.

Bindungsängen [pm]		Bindungswinkel [$^\circ$]	
Se(1)–Mn(1)	237.1(2)	Se(1)–C(5)–Mn(2)	76.7(4)
Se(1)–Mn(2)	248.8(2)	Se(1)–Mn(2)–C(5)	48.0(3)
Se(1)–C(5)	190.0(11)	Mn(2)–Se(1)–Mn(1)	121.5(1)
Mn(2)–C(5)	210.4(12)	C(5)–Se(1)–Mn(1)	112.2(3)
		Mn(2)–Se(1)–C(5)	55.4(4)

Se(1) verbrückten ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Mn(CO)₂-Einheiten aufgebaut; eine Metall-Metall-Bindung liegt nicht vor ($d(\text{Mn–Mn}) > 380$ pm). Da jeder Baueinheit noch zwei Elektronen zur Edelgaskonfiguration fehlen, legt die 18-e-Regel eine formale Mn(1)=Se(1)-Doppelbindung nahe, wofür auch der mit 237.1(2) pm recht kurze Atomabstand spricht. Der Se(1)–C(5)-Abstand deutet mit 190.0(11) pm auf eine Einfachbindung; dies gilt ebenfalls für den Mn(2)–C(5)-Abstand, der mit 210.4(12) pm sogar noch signifikant länger ist als die entsprechenden Bindungen in den Methylen-Komplexen $\mu\text{-CH}_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ (R = H, CH₃). Offen bleibt die Frage, ob die Dreiringgeometrie mehr einer olefinartigen π -Komplexierung des Selenoformaldehyd-Liganden an Mn(2) oder einem μ -Methylen-Komplex einer Mn–Se-Baugruppe entspricht. Die Bindungstheorie für Dimetallacyclopropane favorisiert die Beschreibung als μ_2,η^2 -Selenoformaldehyd-Komplex ebenso wie die auffällige Hochfeld-Position des CH₂-Signals im ^{13}C -NMR-Spektrum.



Die Verallgemeinerungsfähigkeit unseres Syntheseverfahrens demonstriert der schrittweise Aufbau eines Selenoketon-Liganden: 2-Diazopropan überträgt unter N₂-Eliminierung seinen Isopropyliden-Baustein auf eine der beiden Mn–Se-Bindungen des Edukts 1b, wobei der zu 3b homologe, elementaranalytisch und spektroskopisch charakterisierte zweikernige Selenoketon-Komplex 6 in quantitativer Reaktion entsteht.

Eingegangen am 14. Januar 1983 [Z 244]

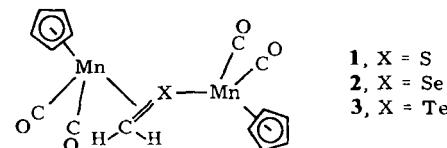
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in: *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 363–395

- [5] Zusammenfassung: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117.
- [6] B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6054.
- [9] T. J. Collins, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 901.
- [11] W. A. Herrmann, C. Bauer, J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) C 21.
- [12] M. Herberhold, D. Reiner, B. Zimmer-Gasser, U. Schubert, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 1281.
- [13] M. Herberhold, D. Reiner, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 59; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 10.

Ein Zweikernkomplex mit Thioformaldehyd-Brücke**

Von Max Herberhold*, Wolfgang Ehrenreich und Wolfgang Bühlmeyer

Nach einer von Herrmann et al.^[1] entwickelten Methode lassen sich Selen- und Tellur-verbrückte Übergangsmetallkomplexe wie $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{Se}_n$ ($n = 1, 2$)^[2a] bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{Te}^{[2b]}$ mit Diazomethan in neuartige Verbindungen umwandeln, die Seleno- bzw. Telluroformaldehyd als μ_2,η^2 -Brückenligand enthalten (2, 3). Wir berichten über den analogen Thioformaldehyd-Komplex 1, der die Reihe erweitert und Vergleiche ermöglicht.



1 wurde erstmals in geringer Ausbeute (50 mg, 2.4%) bei der Umsetzung des Tetrahydrofuran-stabilisierten Komplexfragments $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ mit K₂Sn₂^[2c] erhalten, als wir den Reaktionsrückstand mit CH₂Cl₂ extrahierten. Vorteilhafter ist das Syntheseverfahren mit CH₂N₂ als Methylenquelle^[1]; die als Vorstufe dienenden Schwefelkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{S}_n$ ($n = 1, 2$)^[2a] brauchen nicht isoliert zu werden^[3].

Die Zusammensetzung des blauen, diamagnetischen Zweikernkomplexes 1 ist durch Elementaranalyse und Massenspektrum gesichert, seine Struktur ergibt sich aus den IR- und NMR-Spektren und deren Ähnlichkeit mit denen des röntgenographisch untersuchten Selenoformaldehyd-Komplexes 2 (Tabelle 1).

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\text{CH}_2\text{X})$ 1–3.

	X = S (1)	X = Se (2) [1]	X = Te (3) [1]
IR: $\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	2001 s, 1951 s 1933 s, 1878 s (in CCl ₄)	2000 vs, 1955 s 1934 vs, 1882 s (in CCl ₄)	2000 m, 1950 s, 1937 vs, 1892 s (in n-Hexan)
¹ H-NMR (in C ₆ D ₆):			
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ (2 \times 5 H)	4.39 (s), 3.74 (s)	4.34 (s), 3.71 (s)	4.29 (s), 3.79 (s)
$\delta(\text{CH}_2)$ (2 \times 1 H)	3.82 (d), 3.66 (d) [a]	4.88 (d), 4.66 (d)	5.96 (d), 6.02 (d)
² J(H,H)	1.1 Hz	1.5 Hz	3.7 Hz
¹³ C-NMR (in C ₆ D ₆):			
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	86.81, 83.70	87.07, 83.37	
$\delta(\text{CH}_2)$	54.57	56.74	

[a] Solvensabhängigkeit der chemischen Verschiebungen für die Methylenprotonen: In [D₆]Toluol 3.74, 3.54 (Δ 0.20 ppm); in CD₂Cl₂ 4.36, 3.58 (Δ 0.78 ppm); in [D₆]Aceton 4.46, 3.43 (Δ 1.03 ppm).

[*] Prof. Dr. M. Herberhold, W. Ehrenreich, W. Bühlmeyer
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 3008, D-8580 Bayreuth

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.