

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

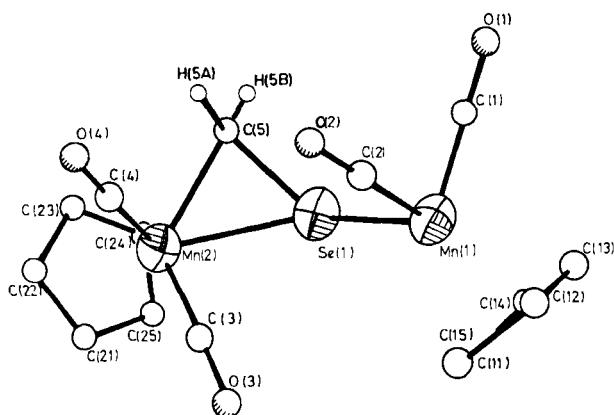
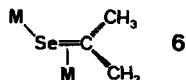


Fig. 1. Struktur des  $\mu_2,\eta^2$ -Selenoformaldehyd-Komplexes 3a im Kristall. Monoklin, Raumgruppe  $C_{2h}^1-P2_1/n$ ,  $a = 1561.6(6)$ ,  $b = 1315.2(5)$ ,  $c = 1599.9(4)$  pm,  $\beta = 103.95(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ ; 2599 Reflexe,  $R_w = 0.039$ . Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung 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)<sub>2</sub>-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, CH<sub>3</sub>). Offen bleibt die Frage, ob die Dreiringgeometrie mehr einer olefinartigen  $\pi$ -Komplexierung des Selenoformaldehyd-Liganden an Mn(2) oder einem  $\mu$ -Methylen-Komplex einer Mn–Se-Baugruppe entspricht. Die Bindungstheorie für Dimetallacyclopropane favorisiert die Beschreibung als  $\mu_2,\eta^2$ -Selenoformaldehyd-Komplex ebenso wie die auffällige Hochfeld-Position des CH<sub>2</sub>-Signals im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum.



Die Verallgemeinerungsfähigkeit unseres Syntheseverfahrens demonstriert der schrittweise Aufbau eines Selenoketon-Liganden: 2-Diazopropan überträgt unter N<sub>2</sub>-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]

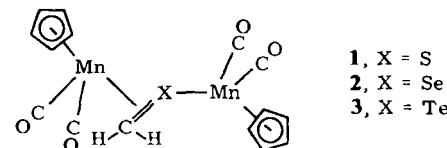
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in: *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 363–395

- [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.<sup>[1]</sup> entwickelten Methode lassen sich Selen- und Tellur-verbrückte Übergangsmetallkomplexe wie  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{Se}_n$  ( $n = 1, 2$ )<sup>[2a]</sup> 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  $\mu_2,\eta^2$ -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 K<sub>2</sub>SN<sub>2</sub><sup>[2c]</sup> erhalten, als wir den Reaktionsrückstand mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahierten. Vorteilhafter ist das Syntheseverfahren mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> als Methylenquelle<sup>[1]</sup>; die als Vorstufe dienenden Schwefelkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{S}_n$  ( $n = 1, 2$ )<sup>[2a]</sup> brauchen nicht isoliert zu werden<sup>[3]</sup>.

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 <sub>4</sub> )	2000 vs, 1955 s 1934 vs, 1882 s (in CCl <sub>4</sub> )	2000 m, 1950 s, 1937 vs, 1892 s (in n-Hexan)
<sup>1</sup> H-NMR (in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ):			
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ (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)
<sup>2</sup> J(H,H)	1.1 Hz	1.5 Hz	3.7 Hz
<sup>13</sup> C-NMR (in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ):			
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	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 [D<sub>6</sub>]Toluol 3.74, 3.54 ( $\Delta$  0.20 ppm); in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4.36, 3.58 ( $\Delta$  0.78 ppm); in [D<sub>6</sub>]Aceton 4.46, 3.43 ( $\Delta$  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.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** werden die beiden Methylenprotonen der Thioformaldehyd-Brücke als AB-System beobachtet; die  $\delta$ -Werte unterscheiden sich in polaren Lösungsmitteln erstaunlich stark. In der Reihe  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  (**1–3**) verschiebt sich das AB-System der Methylenprotonen zu niedrigerem Feld, und  $^2J(\text{H}, \text{H})$  steigt von 1.1 auf 3.7 Hz an.

Der Thioformaldehyd-Komplex **1** nimmt eine Mittelstellung zwischen dem Ethylen-Komplex **4**<sup>[14]</sup> und dem Dischwel-Komplex **5**<sup>[2a]</sup> ein; er vereint die Strukturlemente eines  $\pi$ -gebundenen Heteroolefin-Liganden und einer Schwefel-Brücke. Der Einkernkomplex  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CH}_2\text{S})]$  tritt als Fragmention im Massenspektrum auf. Ein Vergleich der Spektren von **1**, **4** und **5** ermöglicht die Zuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Cyclopentadienylsignale der beiden unterschiedlichen  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Reste in **1** (Tabelle 2).

Tabelle 2. Spektroskopische Daten der Komplexe **1**, **4** und **5**.

	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>5</b> <sup>[2a]</sup>
$\text{L}_n\text{Mn}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{L}_n\text{Mn} \\   \\ \text{S}-\text{MnL}_n \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{L}_n\text{Mn}-\text{S} \\   \\ \text{S}-\text{MnL}_n \end{array}$
$\text{L}_n = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2$			
<b>IR [a]</b>			
$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	1969 s, 1908 s	1999 s, 1949 s 1930 s, 1875 s	1999 m, 1958 vs 1940 s
<b><math>^1\text{H-NMR}</math> [b]</b>			
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	4.55	4.99, 4.58	5.32
$\delta(\text{CH}_2)$	2.26	4.46 und 3.43	—
<b><math>^{13}\text{C-NMR}</math> [b]</b>			
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	84.8	88.8, 84.2	91.0
$\delta(\text{CH}_2)$	37.0	54.3	—

[a] in Diethylether; [b] in  $[\text{D}_6]$ Aceton.

Die wenigen bisher bekannten<sup>[5]</sup> Übergangsmetallverbindungen des unter Normalbedingungen monomer nicht stabilen Thioformaldehyds sind entweder Einkernkomplexe mit  $\text{CH}_2=\text{S}$  als Heteroolefin-Ligand<sup>[5a–c]</sup> oder Dreikernkomplexe mit  $\text{CH}_2\text{S}$ -Brücke<sup>[5d]</sup>. **1** ist der erste Zweikernkomplex des Thioformaldehyds.

Eingegangen am 9. Februar 1983 [Z 275]

- [1] W. A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **95** (1983) 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) Nr. 4; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 363.
- [2] a) M. Herberhold, D. Reiner, B. Zimmer-Gasser, U. Schubert, *Z. Naturforsch. B* **35** (1980) 1281; b) M. Herberhold, D. Reiner, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 59; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 10–22; c) M. Herberhold, W. Ehrenreich, *ibid.* **94** (1982) 637 bzw. **21** (1982) 633 bzw. **1982**, 1346–1352.
- [3] Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 408 mg (2 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  in 300 mL THF wird photoliert und nach Zugabe von 640 mg (20 mmol) Schwefel 12 h bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Die dunkelgrüne Lösung der Schwefelkomplexe  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_n\text{S}_n$  ( $n = 1, 2$ ) wird eingedampft, der Rückstand in Diethylether aufgenommen und bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer Etherlösung von ca. 50 mmol Diazomethan vereinigt. Man läßt die Mischung auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmen ( $\text{N}_2$ -Entwicklung), röhrt 2 h und zieht das Lösungsmittel ab. Das Rohprodukt **1** wird durch Säulenchromatographie (Silicagel,  $-30^\circ\text{C}$ , Lichtausschluß) gereinigt. Mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 : 1) werden wenig  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  (gelb),  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]\text{CH}_2$  (rotbraun) und  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{S}_n$  ( $n = 1, 2$ ; grün) entfernt, danach wird **1** mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 : 1) als tiefblaue Zone eluiert. Kristallisation aus Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-30^\circ\text{C}$ . Blauschwarze, kurzzeitig luftbeständige Kristalle, Zers.  $90^\circ\text{C}$ ; die Lösungen sind lichtempfindlich. Ausbeute 250 mg (63%).
- [4] H. P. Köbler, E. O. Fischer, *Z. Naturforsch. B* **15** (1960) 676; E. O. Fischer, M. Herberhold, *Experientia Suppl.* **IX** (1964) 259.

- [5] a)  $\text{Os}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_2\text{S})$ : T. J. Collins, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 901; *J. Organomet. Chem.* **159** (1978) 73; b)  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{CH}_2\text{S}$ : F. B. McCormick, J. A. Gladysz, ACS Meeting, Kansas City, Sept. 1982; c) vgl. W. Paul, H. Werner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) Nr. 4; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 396; d)  $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{PMc}_2\text{Ph})\text{S}(\text{CH}_2\text{S})$  ( $n = 8, 9$ ): R. D. Adams, N. M. Golembeski, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5863; *ibid.* **103** (1981) 546.

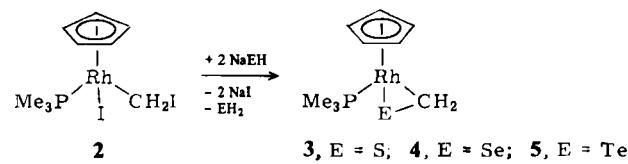
### Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-CH}_2\text{E})]$ mit $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ :

### Thio-, Seleno- und Telluroformaldehyd als Liganden in einkernigen Rhodiumkomplexen\*\*

Von Wilfried Paul und Helmut Werner\*

$[(\text{CO})_2\text{Os}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-CH}_2\text{S})]$  **1**, ein Einkernkomplex von Thioformaldehyd, wurde erstmals von Roper et al. beschrieben<sup>[1]</sup>. Entsprechende Übergangsmetallverbindungen mit Seleno- oder Telluroformaldehyd als Liganden waren unseres Wissens nicht bekannt\*\*\*. Bei Untersuchungen an Carbenoid-Metall-Komplexen hatten wir gefunden<sup>[2]</sup>, daß der Rhodiumkomplex **2** mit neutralen oder anionischen Nucleophilen unter Spaltung der  $\text{CH}_2-\text{I}$ -Bindung reagiert. So entstehen mit  $\text{PPh}_3$  und  $\text{SMe}_2$  Salze der Kationen  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CH}_2\text{L})(\text{PMe}_3)]^+$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{SMe}_2$ ), mit  $\text{NaOMe}$  die neutrale Verbindung  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CH}_2\text{OMe})(\text{PMe}_3)]^{[2]}$ . Mit  $\text{NaOH}$  findet in Gegenwart eines Phasentransfer-Katalysators überraschenderweise Isomerisierung von **2** zu  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)\text{I}_2]$  statt<sup>[4]</sup>.

Mit  $\text{NaSH}$ ,  $\text{NaSeH}$  oder  $\text{NaTeH}$  als Reaktionspartner von **2** in Tetrahydrofuran erhielten wir nun bei Raumtemperatur (ca. 10facher Überschuß an  $\text{NaEH}$ ) in guter Ausbeute ( $\text{E} = \text{S}$ : 48%,  $\text{E} = \text{Se}$ : 72%,  $\text{E} = \text{Te}$ : 24%) die Komplexe **3–5**. Die Zusammensetzung der kristallinen, nur wenig lufotempfindlichen Feststoffe (**3**: hellgelb, **4**: rotviolett, **5**: dunkelgrün) ist durch Elementaranalyse und Massenspektren gesichert.



Wir nehmen an, daß in den neuen Chalcogenformaldehyd-Komplexen **3–5** ein starrer  $\text{RhCE}$ -Dreiring vorliegt, die Liganden  $\text{CH}_2\text{E}$  also (zumindest bei Raumtemperatur) nicht wie ein Olefin ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) koordiniert sind. Dementsprechend sollten die Moleküle chiral sein, und die diastereotopen  $\text{CH}_2\text{E}$ -Protonen zeigen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) zwei Signale [**3**:  $\delta(\text{CH}_2)$  3.19 ddd,  $J(\text{HH}) = 2.0, J(\text{RH}) = 1.2, J(\text{PH}) = 3.3$  Hz; 4.49 ddd,  $J(\text{HH}) = 2.0, J(\text{RH}) = 2.0, J(\text{PH}) = 0.5$  Hz; **4**:  $\delta(\text{CH}_2)$  4.26 ddd,

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

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG und DEGUSSA AG unterstützt.

\*\*\* Anmerkung bei der Korrektur (11. 3. 1983): Inzwischen gelang durch Umsetzung von an Osmium koordiniertem Formaldehyd auch die Synthese von Selenoformaldehyd- und Telluroformaldehyd-Komplexen: C. E. L. Headford, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, im Druck. Über Zweikernkomplexe mit  $\text{CH}_2\text{Se}$ - und  $\text{CH}_2\text{Te}$ -Liganden berichten W. A. Herrmann et al., *Angew. Chem.* **95** (1983) 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) Nr. 4; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 363.