

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

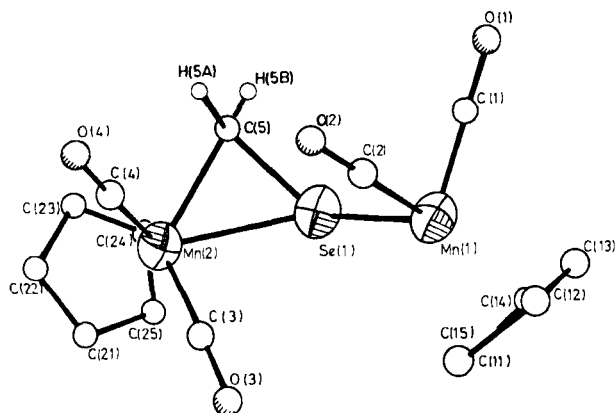
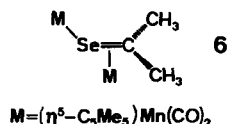


Fig. 1. Struktur des μ_2, η^2 -Selenoformaldehyd-Komplexes **3a** im Kristall. Monoklin, Raumgruppe $C_{2h}^2-P2_1/n$, $a = 1561.6(6)$, $b = 1315.2(5)$, $c = 1599.9(4)$ pm, $\beta = 103.95(3)^\circ$, $Z = 4$; 2599 Reflexe, $R_w = 0.039$. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung enthält das vollständige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

Bindungslängen [pm]	Bindungswinkel [°]
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 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Einheiten aufgebaut; eine Metall-Metall-Bindung liegt nicht vor ($d(\text{Mn}–\text{Mn}) > 380$ pm). Da jeder Baueinheit noch zwei Elektronen zur Edelgaskonfiguration fehlen, legt die 18e-Regel eine formale $\text{Mn}(1)=\text{Se}(1)$ -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 $\mu\text{-CH}_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$). 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 CH_2 -Signals im ^{13}C -NMR-Spektrum.



Die Verallgemeinerungsfähigkeit unseres Syntheseverfahrens demonstriert der schrittweise Aufbau eines Selenoketon-Liganden: 2-Diazopropan überträgt unter N_2 -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]

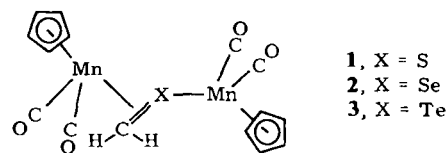
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 363–395

- [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 Bühlmeier

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 K_2SN_2 ^[2c] erhalten, als wir den Reaktionsrückstand mit CH_2Cl_2 extrahierten. Vorteilhafter ist das Syntheseverfahren mit CH_2N_2 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: $\nu(\text{CO})$ [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 <i>n</i> -Hexan)
^1H -NMR (in C_6D_6):			
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ ($2 \times 5\text{H}$)	4.39 (s), 3.74 (s)	4.34 (s), 3.71 (s)	4.29 (s), 3.79 (s)
$\delta(\text{CH}_2)$ ($2 \times 1\text{H}$)	3.82 (d), 3.66 (d) [a]	4.88 (d), 4.66 (d)	5.96 (d), 6.02 (d)
$^2J(\text{H}, \text{H})$	1.1 Hz	1.5 Hz	3.7 Hz
^{13}C -NMR (in C_6D_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 $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ 3.74, 3.54 (Δ 0.20 ppm); in CD_2Cl_2 4.36, 3.58 (Δ 0.78 ppm); in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ 4.46, 3.43 (Δ 1.03 ppm).




[*] Prof. Dr. M. Herberhold, W. Ehrenreich, W. Bühlmeier
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 ^1H -NMR-Spektrum von **1** werden die beiden Methylenprotonen der Thioformaldehyd-Brücke als AB-System beobachtet; die δ -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**^[4] und dem Dischwefel-Komplex **5**^[2a] ein; er vereint die Strukturelemente eines π -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 ^1H - und ^{13}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**.

			
	4	1	5 ^[2a]
	$L_n = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2$		
IR [a]			
$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]	1969 s, 1908 s	1999 s, 1949 s 1930 s, 1875 s	1999 m, 1958 vs 1940 s
^1H -NMR [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	—
^{13}C -NMR [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 $[\text{D}_6]\text{Aceton}$.

Die wenigen bisher bekannten^[5] Übergangsmetallverbindungen des unter Normalbedingungen monomer nicht stabilen Thioformaldehyds sind entweder Einkernkomplexe mit $\text{CH}_2=\text{S}$ als Heteroolefin-Ligand^[5a-c] oder Dreikernkomplexe mit CH_2S -Brücke^[5d]. **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 photolysiert und nach Zugabe von 640 mg (20 mmol) Schwefel 12 h bei 0°C gerührt. Die dunkelgrüne Lösung der Schwefelkomplexe $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]\text{S}_n$ ($n=1, 2$) wird eingedampft, der Rückstand in Diethylether aufgenommen und bei -78°C mit einer Etherlösung von ca. 50 mmol Diazomethan vereinigt. Man läßt die Mischung auf 0°C erwärmen (N_2 -Entwicklung), rührt 2 h und zieht das Lösungsmittel ab. Das Rohprodukt **1** wird durch Säulenchromatographie (Silicagel, -30°C , Lichtausschluß) gereinigt. Mit Pentan/ CH_2Cl_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 $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]\text{S}_n$ ($n=1, 2$; grün) entfernt, danach wird **1** mit Pentan/ CH_2Cl_2 (1:1) als tiefblaue Zone eluiert. Kristallisation aus Pentan/ CH_2Cl_2 bei -30°C . Blauschwarze, kurzzeitig luftbeständige Kristalle, Zers. 90°C ; die Lösungen sind lichtempfindlich. Ausbeute 250 mg (63%).
- [4] H. P. Kögler, E. O. Fischer, *Z. Naturforsch. B* 15 (1960) 676; E. O. Fischer, M. Herberhold, *Experientia Suppl.* 1X (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) $\text{Os}_2(\text{CO})_4(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{S}(\text{CH}_2\text{S})$ ($n=8, 9$): R. D. Adams, N. M. Golembeski, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5863; *ibid.* 103 (1981) 546.

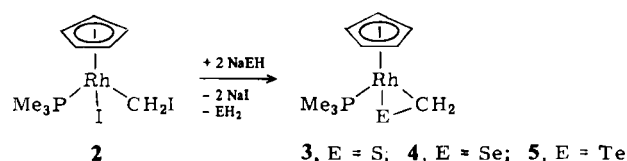
Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-CH}_2\text{E})]$ mit $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$:

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^[1]. Entsprechende Übergangsmetallverbindungen mit Seleno- oder Telluroformaldehyd als Liganden waren unseres Wissens nicht bekannt^[***]. Bei Untersuchungen an Carbenoid-Metall-Komplexen hatten wir gefunden^[2], daß der Rhodiumkomplex **2** mit neutralen oder anionischen Nucleophilen unter Spaltung der $\text{CH}_2\text{-I}$ -Bindung reagiert. So entstehen mit PPh_3 und 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 NaOMe die neutrale Verbindung $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CH}_2\text{OMe})(\text{PMe}_3)]$ ^[2]. Mit NaOH findet in Gegenwart eines Phasentransfer-Katalysators überraschenderweise Isomerisierung von **2** zu $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)_2]$ statt^[4].

Mit NaSH , NaSeH oder NaTeH als Reaktionspartner von **2** in Tetrahydrofuran erhielten wir nun bei Raumtemperatur (ca. 10facher Überschuß an 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 luftempfindlichen 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 RhCE-Dreiring vorliegt, die Liganden CH_2E also (zumindest bei Raumtemperatur) nicht wie ein Olefin (C_2H_4) koordiniert sind. Dementsprechend sollten die Moleküle chiral sein, und die diastereotopen CH_2E -Protonen zeigen im ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) zwei Signale [**3**: $\delta(\text{CH}_2)$ 3.19 ddd, $J(\text{HH})=2.0$, $J(\text{RhH})=1.2$, $J(\text{PH})=3.3$ Hz; 4.49 ddd, $J(\text{HH})=2.0$, $J(\text{RhH})=2.0$, $J(\text{PH})=0.5$ 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 CH_2Se - und CH_2Te -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.