

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 Dischwel-Komplex **5**^[2a] ein; er vereint die Strukturlemente 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_nMn	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{L}_n\text{Mn} \\ \\ \text{S}-\text{MnL}_n \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{L}_n\text{Mn}-\text{S} \\ \\ \text{S}-\text{MnL}_n \end{array}$
$\text{L}_n = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2$			
IR [a]			
$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	1969 s, 1908 s	1999 s, 1949 s 1930 s, 1875 s	1999 m, 1958 vs 1940 s
$^1\text{H-NMR}$ [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	—
$^{13}\text{C-NMR}$ [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 $[\text{D}_6]$ 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 photoliert und nach Zugabe von 640 mg (20 mmol) Schwefel 12 h bei 0°C gerührt. Die dunkelgrüne Lösung der Schwefelkomplexe $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_n\text{S}_n$ ($n = 1, 2$) 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), röhrt 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 $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{S}_n$ ($n = 1, 2$; 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. 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.

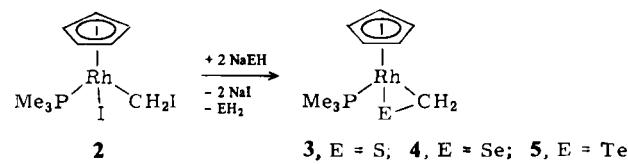
Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-CH}_2\text{E})]$ mit $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$:

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^[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 CH_2-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 $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)\text{I}_2]$ 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 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 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 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_6D_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; $\delta(\text{CH}_2) = 4.49$ 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,

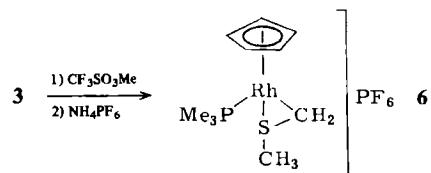
* Prof. Dr. H. Werner, W. Paul
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

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

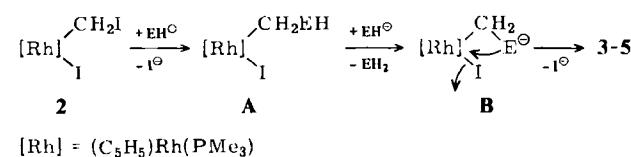
*** Anmerkung bei der Korrektur (11. 3. 1983): Inzwischen gelang durch Umsetzung von an Osmium koordiniertem Formaldehyd auch die Synthese von Selenoformaldehyd- und Telluroformaldehyd-Komplexen: C. E. L. Headford, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, im Druck. Über Zweikernkomplexe mit CH_2Se - und CH_2Te -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.

$J(HH) = 1.2$, $J(RhH) = 0.8$, $J(PH) = 8.3$ Hz; 5.31 ddd, $J(HH) = 1.2$, $J(RhH) = 2.2$, $J(PH) = 0.6$ Hz. 5: $\delta(CH_2)$ 5.50 ddd, $J(HH) = 0.6$, $J(RhH) = 0.6$, $J(PH) = 10.2$ Hz; 6.63 ddd, $J(HH) = 0.6$, $J(RhH) = 2.0$, $J(PH) = 0.6$ Hz]. Im 1H -NMR-Spektrum der *achiralen* Verbindung 1 wird nur *ein* Signal für die CH_2S -Protonen gefunden^[1].

Mit Methyl-trifluormethansulfonat reagiert 3 rasch zum S-methylierten Kation, das als Hexafluorophosphat 6 isoliert wurde; der gelbe Feststoff ist in Aceton sowie CH_2Cl_2 gut löslich. Auf analoge Weise reagiert auch 1 mit CF_3SO_3Me ^[1].



Bei der einfachen und zumindest für $E = S$ und Se zu guten Ausbeuten führenden Synthese der Komplexe 3–5 werden die monomer in freiem Zustand sehr instabilen Spezies CH_2E (vgl. [7,8]) an einem Übergangsmetall erzeugt und fixiert. Vermutlich wird zuerst durch nucleophile Substitution die Zwischenstufe A gebildet, die im zweiten Schritt deprotoniert wird; das nucleophilere Chalcogenatom in B verdrängt schließlich das am Rhodium gebundene Iodid.



Eingegangen am 9. Februar 1983 [Z 276]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 396–404

- [1] T. J. Collins, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 901; *J. Organomet. Chem.* 159 (1978) 73.
- [2] H. Werner, R. Feser, W. Paul, L. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* 219 (1981) C 29.
- [3] W. Paul, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1981.
- [7] a) D. L. Klayman, W. H. H. Günther: *Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology*, Wiley, New York 1973, Kap. VII und XI; b) Pyrolyseversuche geben Hinweise auf die Existenz von monomeren Sele-noformaldehyd in der Gasphase: H. Bock, S. Aygen, unveröffentlicht; S. Aygen, Dissertation, Universität Frankfurt/Main 1982.
- [8] F. O. Rice, A. L. Glasebrook, *J. Am. Chem. Soc.* 56 (1934) 2381; T. G. Pearson, R. H. Purcell, G. S. Saigh, *J. Chem. Soc.* 1938, 409.

Schweratomeffekt bei den Photoelektronenspektren von Übergangsmetallkomplexen**

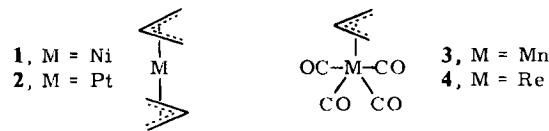
Von Michael C. Böhm und Rolf Gleiter*

Bei der Zuordnung von Banden in Photoelektronenspektren macht man sich häufig die Tatsache zunutze, daß

* Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. M. C. Böhm
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

** Elektronenstruktur von metallorganischen Verbindungen, 24. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, unterstützt. - 23. Mitteilung: M. C. Böhm, R. Gleiter, J. Grobe, D. Le Van, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

die Intensitäten der Banden je nach Wellenlänge der verwendeten Strahlung [z. B. $He(i)$, $He(ii)$, $Ne(i)$] stark variieren, wenn die zugrundeliegende MO-Wellenfunktion des ionisierten Elektrons an einem Element schwerer als C (z. B. S, Se, Te oder Ni, Pd, Pt) lokalisiert ist^[1].



Wir beschreiben hier eine andere Strategie, nämlich die Variation des schwereren Elements, die besonders bei Übergangsmetallverbindungen angewendet werden kann (Austausch eines 3d-Atoms gegen ein isovalenzelektronisches 4d- oder 5d-Atom). Um die Nützlichkeit dieses Prinzips zu demonstrieren, zeigen wir in Figur 1 die $He(i)$ -PE-Spektren der Bis(η^3 -allyl)-Komplexe von Ni und Pt, 1 bzw. 2^[2], sowie die der η^3 -Allyl(tetracarbonyl)-Komplexe von Mn und Re, 3 bzw. 4^[3]. Die Ionisierungsenergien dieser Verbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Banden, die Ionisationen entsprechen, die vorwiegend am Metallatom lokalisiert sind (Banden ② bis ⑤ bei 1 und 2 sowie Banden ①–③ bei 3 und 4), spalten auf und werden

Tabelle 1. Ionisierungsenergien (IP) von 1–4. Bei der Zuordnung werden nur die Valenzorbitale berücksichtigt.

Verbindung	Banden	IP _{v,i} [eV]	Zuordnung
1	①–⑤	7.76	7a _u
		8.19	13a _g
		8.58	12a _g
		9.40	5b _g
		10.38	11a _g
	⑥	9.65	6b _g
	⑦	10.14	11b _u
2	①	8.95	7a _u
	②	9.65	13a _g
	③	10.14	11a _g
	④	10.73	5b _g
	⑤	11.15	11b _u
	⑥	11.10	6b _g
	⑦	12.00	18a ^{''}
3	①	8.04	19a ^{''}
	②	8.44	20a ^{''}
	③	9.04	11a ^{''}
	④	9.23	12a ^{''}
	⑤	11.23	18a ^{''}
4	①	8.40	19a ^{''}
	②	8.72	20a ^{''}
	③	9.00	11a ^{''}
	④	9.23	12a ^{''}
	⑤	11.23	18a ^{''}

schärfer, wenn das 3d-Metallatom gegen ein 5d-Metallatom ausgetauscht wird. Der Grund für diese Aufspaltung ist die zunehmende kovalente Wechselwirkung zwischen den nd-Orbitalen ($n = 3–5$) des Metallatoms und den Orbitalen der organischen Liganden, die mit zunehmender Hauptquantenzahl n des Metallatoms größer wird. Geringe Unterschiede der kovalenten Wechselwirkung werden dadurch verstärkt. Voraussetzung für die Anwendung dieses Schweratomeffekts ist eine starre Anordnung der Liganden sowie eine niedrige Symmetrie der Komplexe, da