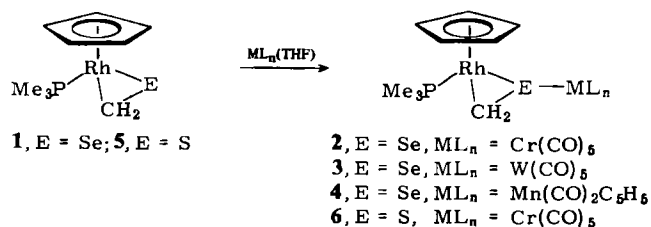


Heterometall-Zweikernkomplexe mit Thio- und Selenoformaldehyd als Brückenliganden**

Von Helmut Werner* und Wilfried Paul

Die Fixierung des in freiem Zustand äußerst instabilen Moleküls CH_2Se in Übergangsmetallkomplexen ist kürzlich drei Arbeitsgruppen unabhängig voneinander gelungen^[1]. Headford und Roper^[1a] gingen ebenso wie wir^[1c] von einer Iodo(iodmethyl)metall-Verbindung $\text{L}_n\text{M}(\text{CH}_2\text{I})\text{I}$ aus und wandelten diese durch Reaktion mit NaSeH in den entsprechenden Selenoformaldehyd-Komplex $\text{L}_n\text{M}(\eta^2\text{-CH}_2\text{Se})$ um ($\text{L}_n\text{M} = (\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2\text{Os}$ ^[1a], $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Rh}$ ^[1c]). Herrmann et al.^[1b] wählten ein anderes Synthesekonzept, nämlich Methylen-Addition an Bindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, und erhielten so aus $(\mu\text{-Se})[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{R}_5]_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) und Diazomethan die Zweikernkomplexe $(\mu\text{-CH}_2\text{Se})[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{R}_5]_2$; in diesen Verbindungen sind zwei gleiche Metallkomplexfragmente durch den CH_2Se -Liganden verbrückt.

Strukturell ähnliche Verbindungen, jedoch mit zwei verschiedenen Metall-Ligand-Gruppen zu beiden Seiten der CH_2Se -Brücke, sind auf einfache Weise aus dem einkernigen Rhodiumkomplex 1 und den Tetrahydrofuran-Addukten $\text{M}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2 \cdot \text{THF}$ erhältlich^[2]. Der für die Produkte 2–4 angegebene Strukturvorschlag stimmt mit den in Tabelle 1 zusammengestellten



ment wie $\text{Cr}(\text{CO})_5$ als Donor fungieren: Die Verbindung 6 entsteht aus 5^[1c] und $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ unter gleichen Bedingungen wie für die Reaktion 1 \rightarrow 2^[2]. Ein entsprechender Zweikernkomplex, in dem ein Thioformaldehyd-Ligand zwei Fragmente $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ verbrückt, wurde von Herberhold et al. nach der Herrmannschen Methode hergestellt^[3].

Die Verallgemeinerungsfähigkeit der zu 1 und 5 führenden Synthesemethode zeigt die Bildung von 7^[4] aus $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})\text{Rh}(\text{CH}_2\text{I})\text{I}$ ^[5]. Der Selenoformaldehyd-Komplex 7 verhält sich ebenfalls wie eine Lewis-Base und reagiert mit $\text{M}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) zu den Heterometall-Zweikernkomplexen 8 und 9^[4]. Dies weist darauf hin, daß neutrale CH_2S - und CH_2Se -Übergangsmetallverbindungen vermutlich allgemein als Zweielektronendonoren reagieren, und zwar sowohl gegenüber Alkylierungsagentien^[1a,c] als auch Komplexfragmenten wie $\text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Komplexe 2–4 und 6.

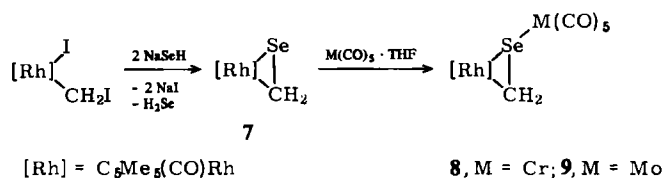
	2	3	4	6
IR:	2050, 1980	1985, 1930	1960, 1900	1975, 1935
$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]	1930, 1900 (in THF)	1925, 1910 (in Pentan)	1830 (in Nujol)	1930, 1920 (in Pentan)
¹ H-NMR [a]:				
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh})$	5.13 (dd)	5.17 (dd)	5.41 (dd) [b]	5.07 (dd)
$J(\text{RhH})$	0.7	0.7	0.6	0.7
$J(\text{PH})$	1.2	1.2	1.4	1.1
$\delta(\text{CH}_2)$ ($2 \times 1 \text{ H}$)	4.88 (dd), 3.56 (ddd)	5.18 (ddd), 3.76 (ddd)	4.72 (dd), 3.54 (ddd)	3.97 (dd), 2.67 (ddd)
$J(\text{RhH})$	2.0	2.0	2.2	0.6
$J(\text{PH})$	10.6	0.7	10.2	7.8
$J(\text{HH})$	1.0	0.8	0.8	1.5
$\delta(\text{Me}_3\text{P})$	0.66 (dd)	0.71 (dd)	1.32 (dd)	0.57 (dd)
$J(\text{RhH})$	1.0	1.0	1.0	0.8
$J(\text{PH})$	10.2	10.4	10.3	10.2
³¹ P-NMR (in C_6D_6):				
δ	2.29 (d)	2.31 (d)	2.39 (d)	2.37 (d)
$J(\text{RhP})$	166.7	168.2	174.2	169.7

[a] 2, 3 und 6 in C_6D_6 , 4 in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$. [b] $\delta(\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}) = 4.38$ (s).

ten spektroskopischen Daten gut überein. In den ¹H-NMR-Spektren ist das Auftreten von zwei Signalen für die diastereotopen CH_2Se -Protonen charakteristisch; sie sind gegenüber den Signalen von 1 zu höherem Feld verschoben^[1c]. Der Unterschied in den δ -Werten der CH_2 -Signale ist wesentlich größer als bei den Dimangan-Verbindungen $(\mu\text{-CH}_2\text{Se})[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{R}_5]_2$, bei denen er 0.22 ($\text{R} = \text{H}$) und 0.70 ppm ($\text{R} = \text{Me}$) beträgt^[1b].

Auch das Schwefelatom einer $(\eta^2\text{-CH}_2\text{S})$ -Metallverbindung kann gegenüber einem 16-Elektronen-Komplexfrag-

etc. Das Kation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\eta^2\text{-CH}_2\text{S})(\text{NO})\text{PPh}_3]^+$ scheint dazu nicht imstande zu sein^[6], was möglicherweise auf die positive Ladung und die dadurch bedingte geringere Elektronendichte am Schwefelatom zurückzuführen ist.



[*] 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. Frau Dr. G. Lange sowie den Herren Dr. W. Buchner und C. P. Kneis danken wir für die Massen- und NMR-Spektren.

Eingegangen am 15. August 1983 [Z 517]

[1] a) C. E. L. Headford, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* 244 (1983) C 53; b) 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) 314; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 363–395; c) W. Paul, H.

- Werner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 316; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 396-404.
- [2] Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 1.0 mmol $\text{M}(\text{CO})_6$ oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$ in 50 mL THF wird bis zum Ende der CO-Entwicklung (ca. 2-3 h) bestrahlt. Nach Zugabe von 100 mg (0.3 mmol) **1** [1c] wird die Lösung ca. 24 h bei Raumtemperatur gerührt, das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Der Extrakt wird auf wenige mL eingeengt und an Al_2O_3 (Woelm, Aktivitätsstufe IV) mit Benzol chromatographiert. Umkristallisation der Produkte aus Pentan; Ausbeute 59% (**2**), 28% (**3**) bzw. 87% (**4**). Die Herstellung von **6** aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und **5** erfolgt analog; Ausbeute 20%. - **2**: Orange Kristalle, $\text{Fp} = 128^\circ\text{C}$ (Zers.), relative Molekülmasse $M_r = 530$ (MS); ^{13}C -NMR [400 MHz, 25°C , C_6D_6 , int. TMS]: $\delta(\text{CO-trans}) = 222.83$ (s), $\delta(\text{CO-cis}) = 218.50$ (s), $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 87.64$ (s), $\delta(\text{CH}_2) = 43.06$ (dd, $J_{\text{RH}} = 22.3$, $J_{\text{PC}} = 7.9$ Hz), $\delta(\text{Me}_3\text{P}) = 17.94$ (d, $J_{\text{PC}} = 32.5$ Hz). - **3**: Orange Kristalle, $\text{Fp} = 31^\circ\text{C}$ (Zers.), $M_r = 662$ (MS). - **4**: Dunkelrote Kristalle, $\text{Fp} = 117^\circ\text{C}$ (Zers.), $M_r = 514$ (MS). - **6**: Gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 96^\circ\text{C}$ (Zers.), $M_r = 482$ (MS).
- [3] M. Herberhold, W. Ehrenreich, W. Bühlmeier, *Angew. Chem.* 95 (1983) 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 315.
- [4] **7** läßt sich aus $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})\text{Rh}(\text{CH}_2\text{I})\text{I}$ [5] und NaSeH analog zu **1** [1c] herstellen; Ausbeute 73%. Die Synthese von **8** und **9** erfolgt analog der von **2-4**; Ausbeute 39 bzw. 88%. - **7**: Rote Kristalle, $\text{Fp} = 119^\circ\text{C}$ (Zers.), $M_r = 360$ (MS); IR [Nujol]: $\nu(\text{CO}) = 2010\text{ cm}^{-1}$; ^1H -NMR [C_6D_6]: $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5) = 1.69$ (d, $J_{\text{RH}} = 0.4$ Hz), $\delta(\text{CH}_2) = 5.56$ (dd, $J_{\text{RH}} = 0.7$, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz) und 4.56 (dd, $J_{\text{RH}} = 2.0$, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz). - **8**: Dunkelrote Kristalle, $\text{Fp} = 85^\circ\text{C}$ (Zers.), $M_r = 552$ (MS); IR [Pentan]: $\nu(\text{CO}) = 2058$, 2020, 1940, 1935, 1925 cm^{-1} ; ^1H -NMR [C_6D_6]: $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5) = 1.35$ (d, $J_{\text{RH}} = 0.5$ Hz), $\delta(\text{CH}_2) = 4.93$ (dd, $J_{\text{RH}} = 0.2$, $J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz) und 3.88 (dd, $J_{\text{RH}} = 2.5$, $J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz). - **9**: Rote Kristalle, $\text{Fp} = 84^\circ\text{C}$ (Zers.), $M_r = 598$ (MS); IR [Pentan]: $\nu(\text{CO}) = 2065$, 2055, 2020, 1990, 1940, 1925 cm^{-1} ; ^1H -NMR [C_6D_6]: $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5) = 1.49$ (d, $J_{\text{RH}} = 0.5$ Hz), $\delta(\text{CH}_2) = 5.09$ (dd, $J_{\text{RH}} = 0.2$, $J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz) und 4.09 (dd, $J_{\text{RH}} = 2.3$, $J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz).
- [5] H. Werner, W. Paul, *J. Organomet. Chem.* 236 (1982) C71.
- [6] W. E. Buhro, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, F. B. McCormick, M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1056.

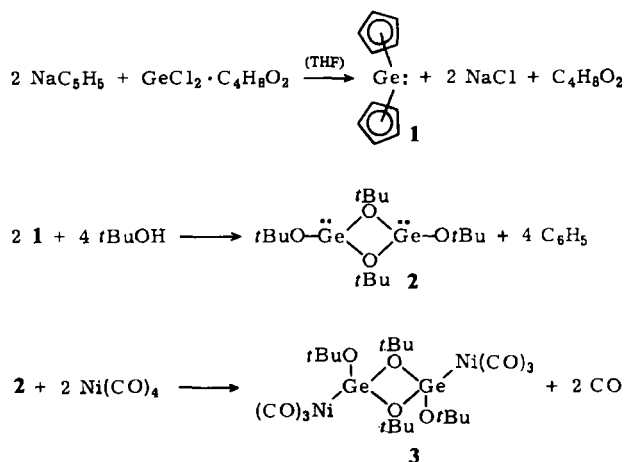
Neue Strukturen mit Germanium(II): Germanocen und dimeres Tricarbonyl(di-tert-butoxygermylen)nickel(0)**

Von Mario Grenz, Ekkehardt Hahn,
Wolf-Walther du Mont* und Joachim Pickardt

Die Koordinationschemie von „Carbenanalogen“ wurde bisher vor allem unter dem Aspekt „Stabilisierung nieder-valenter Spezies“ in der Koordinationssphäre von Akzeptormetallen gesehen. Wir stellen jetzt erstmals die Struktur eines Komplexes vor, der formal den Carbenkomplexen analog erscheint, jedoch nicht genügend „intern“ stabilisiert wird, so daß er durch Heteroatomverbrückung dimerisiert. Heteroatomverbrückte Strukturen wurden bisher nur für einige funktionell substituierte Stannylkomplexe mit assoziierten Zinn(II)-Liganden wie z. B. $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Sn}(\text{OH})_2]_2$, $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Sn}(\text{OMe})_2]_2$ und $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{Sn}(\text{OtBu})_2]_2$ ^[1] vorgeschlagen, entsprechende Komplexe mit Germanium(II)-Liganden waren noch nicht bekannt.

Den ersten Komplex mit einem $\text{Ge}(\text{OR})_2$ -Liganden erhielten wir durch Spaltung von Germanocen **1** mit tert-Butylalkohol und Umsetzung des dabei entstehenden Di-tert-butoxygermanium(II) **2** mit Tetracarbonylnickel.

Das als in Lösung monomer, aber sehr rasch polymerisierend und als in festem Zustand polymer beschriebene^[2-4] Germanocen **1** konnten wir im Gegensatz zu Litera-



turangaben in Tetrahydrofuran (THF) aus Natriumcyclopentadienid und dem Dichlorgermandiyl-Dioxan-Addukt herstellen. Das durch Sublimation bei 10^{-2} mbar (Badtemperatur $60-80^\circ\text{C}$) in 60% Ausbeute als farblose Kristalle ($\text{Fp} = 78^\circ\text{C}$) isolierte **1** ist so beständig, daß man es unter Schutzgas ähnlich wie Stannocen handhaben kann. Im Kühlschrank (-30°C) kann **1** wochenlang aufbewahrt werden, ohne daß es merklich polymerisiert. Sublimiertes Germanocen kristallisiert orthorhombisch; die Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) stellte sicher, daß **1** monomer ist und lieferte erstmals einen zuverlässigen Wert für den Öffnungswinkel der Cyclopentadienyl-Ringebenen bei Germanocenderivaten^[5]: 50.4° für **1** gegenüber 45.9 oder 48.4° für Stannocen^[6]. Die Abweichung von einer Metallocenstruktur vom D_{5d} - oder D_{5h} -Typ ist also bei Germanocen größer als bei Stannocen (mit dem größeren Zentralatom!). Bemerkenswert ist auch die Nichtäquivalenz der Ge-C-Abstände (234.7 bis 273.0 pm), die sich als Versetzung des Germaniumatoms vom Schnittpunkt der fünfzähligen Ach-

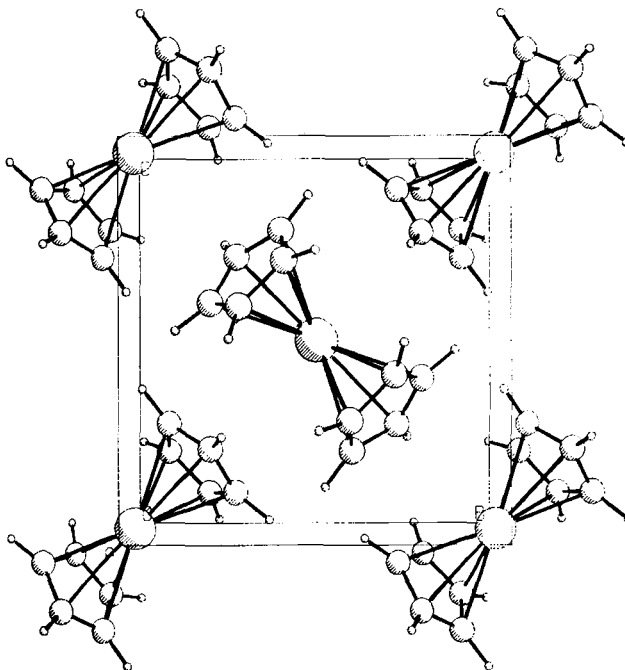


Abb. 1. PLUTO-Zeichnung der Struktur von Germanocen **1** im Kristall. Datensammlung bei $-100(5)^\circ\text{C}$ [10]. Orthorhombisch, $\text{P2}_12_12_1$ (Nichtstandardaufstellung von $\text{P2}_12_12_1$, Nr. 18), $a = 561.7(28)$, $b = 886.0(19)$, $c = 888.8(30)$ pm, $V = 442.3 \cdot 10^3 \text{ pm}^3$, $Z = 2$; $\text{MoK}\alpha$, $2\theta \leq 60^\circ$, Lösung mit Patterson-Methoden, Verfeinerung (SHELX, anisotrop, H-Atome mit konstantem Temperaturfaktor $8.0 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$) bis $R = 0.042$ mit 779 Reflexen mit $I > 2\sigma_I$. Wichtigste Abstände [pm]: Ge-C $258.4(7)$, $234.7(7)$, $235.9(6)$, $256.6(6)$, $273.0(7)$; C-C $134.7(12)$ bis $140.2(12)$ (Standardabweichungen in Klammern).

* Prof. Dr. W.-W. du Mont
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

Prof. Dr. J. Pickardt, Dr. M. Grenz, Dipl.-Chem. E. Hahn
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität Berlin

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