

Übergangsmetall-Methylen-Komplexe, XLIII¹⁾**Drei- und viergliedrige Dimetallacyclen mit Schwefeldioxid, Selen, Chlorogold und einem Silberdiazalkan als Molekülbausteinen**

Wolfgang A. Herrmann*, Christine Bauer und Josef Weichmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt am Main,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Eingegangen am 13. Juni 1983

Schwefeldioxid addiert sich als vorzüglicher π -Ligand unter schonenden Reaktionsbedingungen ($-80 \cdots +25^\circ\text{C}$) rasch und übersichtlich an Metall-Metall-Doppelbindungen unter Bildung beständiger 1:1-Addukte, in denen stets SO_2 -Brücken vorliegen. Ausgehend von den zweifach verbrückten Metall-Metall-Doppelbindungen der zweikernigen Organorhodium- und -cobalt-Komplexe **1a**, **b**, **3** und **5** entstehen unter teilweiser Konstitutionsisomerisierung der Brückenliganden die neuen μ - SO_2 -Komplexe **2a**, **b**, **4** bzw. **6**. Durch glatt verlaufende elektrophile Ringerweiterungsreaktionen der μ -Methylen-Komplexe **7a**, **b** sind die ersten μ -(Thioformaldehyd-*S,S*-dioxid-*C,S*)-Komplexe **8a**, **b** zugänglich. Mit elementarem Selen (**9a**), Carbonyl(chloro)gold (**9b**) und dem Silberdiazalkan **9c** bildet **1a** die dreigliedrigen Ringsysteme **10a** – **c**.

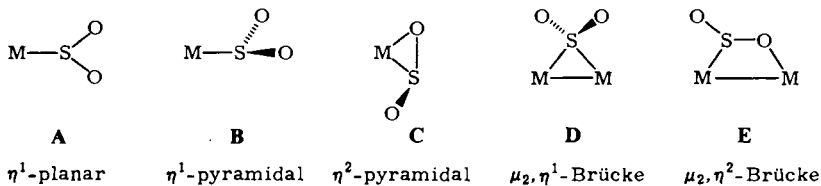
Transition Metal Methylene Complexes, XLIII¹⁾**Three- and Four-membered Dimetallacycles Having Sulfur Dioxide, Selenium, Chlorogold, and a Silver Diazoalkane as Molecular Building Blocks**

As a very good π -ligand, sulfur dioxide adds under mild conditions ($-80 \cdots +25^\circ\text{C}$) in fast and clean reactions to metal-metal double bonds with formation of stable 1:1 adducts that exhibit bridging sulfur dioxide ligands. Starting from the doubly bridged metal-metal double bonds of the dinuclear organorhodium- and -cobalt complexes **1a**, **b**, **3**, and **5**, the novel μ - SO_2 complexes **2a**, **b**, **4**, and **6**, respectively, are formed. In some of these reactions, the coordination mode of the former bridging ligands changes to terminal. The first known μ -(thioformaldehyde *S,S*-dioxide-*C,S*) complexes **8a**, **b** are achieved by means of clean electrophilic ring expansion reactions when sulfur dioxide inserts into the μ -methylene complexes **7a** and **7b**, respectively. Elemental selenium (**9a**), carbonyl(chloro)gold (**9b**), and the silver diazoalkane **9c** form the three-membered metallacycles **10a** – **c** upon treatment with **1a**.

Seit man Übergangsmetall-Komplexe mit Alkylden-Brücken als präparativ leicht zugängliche Verbindungsklasse erkannt hat^{2,3)}, gilt ihnen aus strukturchemischen und bindungstheoretischen Gründen sowie wegen ihrer mechanistischen Bedeutung in katalytischen Synthesegas-Reaktionen anhaltendes Interesse⁴⁾. Die von *Hofmann* anhand von Extended-Hückel-Rechnungen frühzeitig voraussagte⁵⁾ und strukturchemisch bestätigte^{3b)} Invarianz der Dimetallacyclopropan-Geometrie beim Ersatz von Me-

thylen- gegen CO- und Vinyliden-Brücken gilt nach neuen Befunden auch für μ -Schwefeldioxid-Komplexe⁶⁾. Präparativ hat man diese Analogie jedoch noch nicht nachvollzogen. Im Anschluß an eine vorläufige Mitteilung⁷⁾ berichten wir nachfolgend über eine vergleichende Reaktivitätsstudie, der wir ausgewählte metallorganische Dreiring-Strukturen unterzogen haben.

Der erste Schwefeldioxid-Übergangsmetall-Komplex wurde bereits im Jahre 1938 von *Gleu* beschrieben, doch haben erst in den späten sechziger Jahren intensive Untersuchungen an dieser Verbindungsklasse eingesetzt⁸⁾. Im Regelfall fungiert Schwefeldioxid als Zweielektronen-Ligand, wobei man in einkernigen Komplexen besonders häufig die Koordinationsarten **A** – **C** antrifft^{8,9)}. Soeben berichten *Kubas* et al. über das erste Beispiel einer η^1/η^2 -Isomerisierung (**B** \rightleftharpoons **C**)¹⁰⁾. In Zweikernkomplexen verbrückt der SO₂-Ligand die beiden Metallatome meist symmetrisch und fungiert dann als Zweielektronen-Donor (Strukturtyp **D**)^{6,11)}. Nur ein einziges Beispiel ist bisher bekannt, in dem Schwefeldioxid als Vierelektronen-Donor zwei Metalle miteinander verknüpft; hier ist bei zusätzlicher *O*-Koordination der Konstitutionstyp **E** realisiert¹²⁾.



Nachdem Metall-Metall-Doppelbindungen bereitwillig mit Kohlenmonoxid reagieren und andere Zweielektronen-Liganden (z. B. Carbene) ebenfalls in stabiler Brückenbindung fixieren³⁾, durfte man eine besonders ausgeprägte Reaktivität gegenüber Schwefeldioxid erwarten, wobei den Dimetallacyclopropanen entsprechende Komplexe in Aussicht standen.

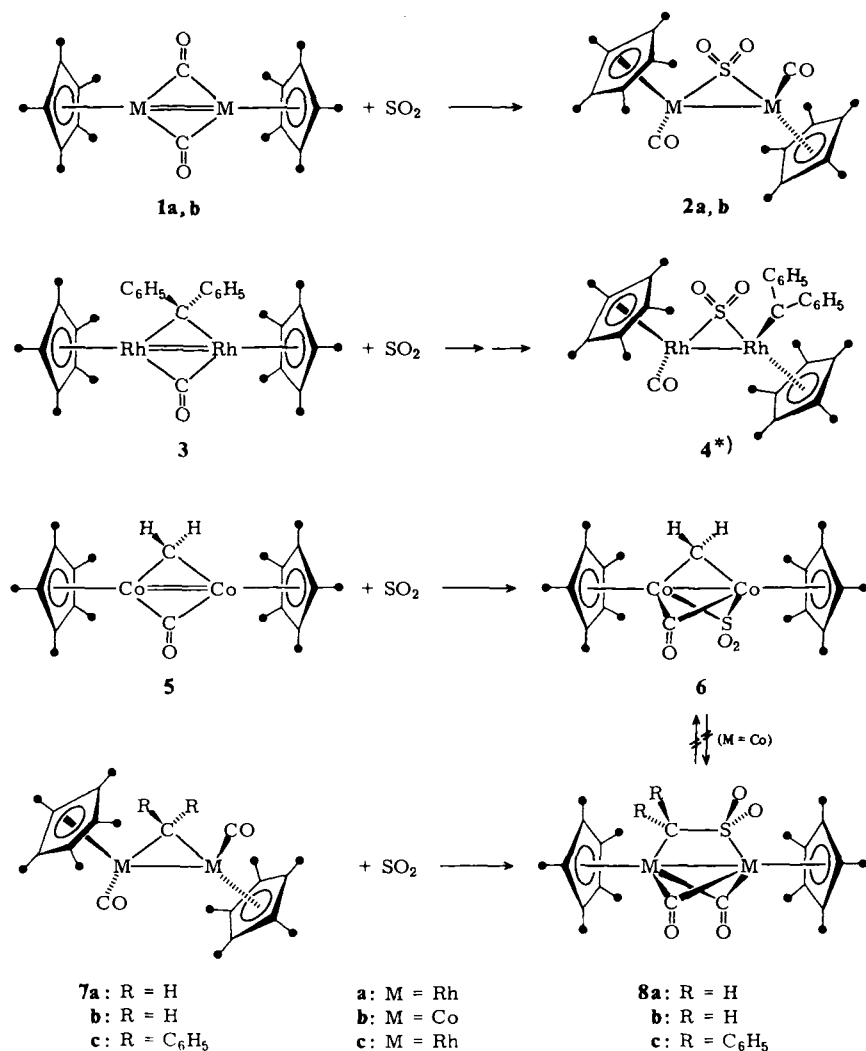
Präparative Ergebnisse

I. Addition von Schwefeldioxid an M=M-Doppelbindungen: Schwefeldioxid als Brückenligand

Einwirkung von trockenem gasförmigem Schwefeldioxid auf Lösungen der Rhodium- und Cobalt-Komplexe **1a** bzw. **1b** führt in Minutenfrist nach Schema I zu quantitativen Umsetzungen, die sich in einem Farbumschlag von Blau nach Rot bzw. von Grün nach Braunrot äußern. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation der festen Rückstände erhält man die Produkte **2a**, **b** als analysenreine Mikrokristalle. Die Konstitution der diamagnetischen, sowohl kristallin als auch gelöst luftbeständigen neuen Komplexverbindungen folgt schlüssig aus den Infrarot- und Kernresonanz-Spektren (Tab. 1). Die ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃, 26 °C, int. TMS) zeigen jeweils ein Singulett bei $\delta = 2.00$ (**2a**) bzw. $\delta = 1.83$ (**2b**); das ¹³C-NMR-Spektrum von **2a** (CDCl₃, 30 °C, int. TMS) weist folgende Signale auf: $\delta_{C_5(CH_3)}$ 10.46 (s), $\delta_{C_5(CH_3)}$ 120.70 [d; ¹J(Rh, C) = 3 Hz], δ_{CO} 192.38 [d; ¹J(Rh, C) = 84 Hz]. Demzufolge sind zwei chemisch äquivalente Cp*M(CO)-Bausteine über eine symmetrische Schwefeldioxid-Brücke sowie eine Metall-Metall-Einfachbindung miteinander verknüpft (Cp* = C₅Me₅). Nach Ausweis des ¹³C-NMR-Spektrums findet bei **2a** ein auf der NMR-Zeitskala rascher Austausch der beiden Carbonyl-Gruppen unterhalb +30 °C eben-

sowenig statt wie im isostrukturellen μ -Methylen-Komplex $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ und im μ -Schwefeldioxid-Komplex $(\mu\text{-SO}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ ^{3b,6,13}. Im Gegensatz hierzu findet man bei den μ -Alkylden-Komplexen vom Typ $(\mu\text{-CRR}')[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{-Rh}(\text{CO})_2]$ in Lösung allgemein dynamische Molekülstrukturen^{3b,13-16}. Diese scheinbare Diskrepanz bestätigt erneut frühere Beobachtungen, wonach die Carbonyl-Verbrückung im Vergleich zum terminalen Koordinationsmodus an elektronenreichen Organometall-Fragmenten begünstigt ist^{3,14,17}.

Schema I



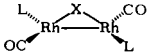
Aufgrund eines Spektrenvergleichs sind die in den Infrarot-Spektren von **2a**, **b** auftretenden intensiven Absorptionen bei 1188 (1177; **2b**), 1043 (1033) und 517 (508) cm^{-1} den antisymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen bzw. Deformations-

Tab. 1. Auszug aus den IR-Spektren [cm^{-1}] der neuen Organometall-Komplexe **2a, b**, **4**, **6**, **8a, b** und **10a-c**^{a)}

Verb.	$\nu(\text{M}-\text{C}\equiv\text{O})$	Weitere typische Banden	Medium
2a	1980 sst [1941 (^{13}CO)]	1377 st, 1188 sst, 1064 (Sch), 1043 sst, 517 st	KBr
2a	1986 sst [1942 (^{13}CO)]		THF
2a	1996 sst [1952 (^{13}CO)]		CH_2Cl_2
2b	1973 sst, 1938 (Sch)	1379 st, 1177 sst, 1033 sst, 508 st	KBr
2b	1973 sst		THF
2b	1978 sst		CH_2Cl_2
4	2044 sst [2004 (^{13}CO)]; 1713 [v(CO), Solvat-Aceton]	3048 s, 2909 s [v(CH)]; 1172 st, 1165 st, 1152 (Sch), 1018 st [v(SO ₂)]	KBr
4	2042 sst [2000 (^{13}CO)]; 1717 [v(CO), Solvat-Aceton]		THF
4	2047 sst; 1714 [v(CO), Solvat-Aceton]		CH_2Cl_2
6	1849 [KBr]; 1847 [THF]; 1851 [CH_2Cl_2]		
8a	1807 sst, 1776 (^{13}CO)	2912 m, 2899 m, 1003 s; 1197 sst, 1063 sst [v(SO ₂)]; 727 st	KBr
8a	1813 sst, 1784 (^{13}CO)		THF
8b	1807 sst	2965 w, 2920 w, 2900 w, 1380 st, 1194 st, 1060 st [v(SO ₂)]	KBr
8b	1811 sst [THF]; 1810 sst [CH_2Cl_2]		
10a	1950 sst [KBr]; 1960 sst [CH_2Cl_2]		
10b	1768 sst, 1822 st [KBr]; 1769 sst [THF]		
10c	1992 sst (vN ₂); 1810 st, 1765 sst (vCO) ^{b)}	1379 st, 1355 st, 1178 st, 830 st, 712 st, 689 st	KBr
10c	2000 sst (vN ₂); 1756 sst (vCO) ^{c)}		CH_2Cl_2

a) Vgl. Tab. 2. – b) $\nu(^{13}\text{CO})$: 1741, 1729 cm^{-1} . – c) $\nu(^{13}\text{CO})$: 1730 cm^{-1} .

Tab. 2. νCO -Daten ausgewählter isostruktureller Komplexe der Konstitution **F**^{a)}

		νCO [cm^{-1}]	
L (Me = CH ₃)	X	(THF)	(CH ₂ Cl ₂)
$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$	$\text{CH}_2^*)$	1941	1946
$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$	SO_2 (Verb. 2a)	1986	1996
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	CH_2	1967	1969
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	SO_2	2002 sst (2035 m)	2008 sst (2040 m, Sch)

a) Nur der mit *) versehene Komplex unterliegt in Lösung bei Raumtemperatur einem auf der NMR-Zeitskala rasch verlaufenden intramolekularen CO-Austausch¹³⁾. Die anderen Derivate weisen diesbezüglich starre Strukturen auf.

schwingungen der SO_2 -Brücken zuzuordnen⁶⁾; für freies Schwefeldioxid erwartet und findet man die entsprechenden ν - und δ -Schwingungen bei höheren Frequenzen (1340 [$\nu(\text{SO}_2)_{\text{as}}$], 1150 [$\nu(\text{SO}_2)_s$], 524 cm^{-1} [$\delta(\text{SO}_2)$]; Acetonitril)¹⁸⁾. Für die Rhodium-Komplexe vom Typ **F** überzeugt eine vergleichende Gegenüberstellung der CO-Valenzschwingungsfrequenzen (Tab. 2) vom deutlich stärkeren π -Akzeptor-Charakter einer SO_2 -Brücke verglichen mit dem strukturchemisch äquivalenten μ -Methylen-Liganden und zeigt gleichzeitig, daß sich beim Ersatz von C_5H_5 - gegen C_5Me_5 -Liganden die hierdurch stark erhöhte Elektronendichte an den Metallatomen auf die CO-Gruppen spürbar fortsetzt ($\Delta\nu$ 12–26 cm^{-1}). Der enorme π -Akzeptor-Effekt der Schwefeldioxid-Brücke erklärt sowohl das Auftreten *terminaler* Carbonyl-Funktionen im Cobalt-Komplex **2b**¹⁹⁾ als auch das Ausbleiben der CO-Äquilibrierung im Rhodium-Derivat **2a**. Findet sich anstelle der SO_2 -Brücke ein Carben-Ligand, so wird die terminale Anordnung der CO-Gruppen nur realisiert, wenn die Carben-Brücke ebenfalls ein starker π -Akzeptor ist (z. B. $\text{C}(\text{H})(\text{CF}_3)$ ¹⁷⁾.

II. Addition von Schwefeldioxid an Dimetallacyclopropen-Strukturen: Primärprodukte und ihre Isomerisierung

Hatte sich Schwefeldioxid rasch und übersichtlich an die Metall-Metall-Doppelbindungen von **1a**, **b** addiert und dabei die Öffnung der Carbonyl-Brücken erzwungen, so war mit den struktur-analogen μ -Alkylden-Komplexen **3** und **5** sinngemäß die Bildung von stabilen 1:1-Addukten zu erwarten. Nicht abschätzbar mußte dabei zunächst die Konstitutionsbeständigkeit der dreifach verbrückten Primärprodukte sowie die Ligandanordnung in möglichen Isomeren bleiben.

Als besonders reaktionsfreudig gegenüber Schwefeldioxid erwies sich der μ -(Diphenylmethylen)-rhodium-Komplex **3**. Schema I gibt seine in Tetrahydrofuran bereits bei -78°C (Aceton/Trockeneis) in Minutenfrist quantitativ verlaufende 1:1-Reaktion mit trockenem SO_2 -Gas wieder. Die sofort einsetzende Reaktion ist durch eine zügig vonstatten gehende Farbänderung von Grün nach Schwarz erkennbar. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur tritt ein nochmaliger Farbwechsel von Schwarz nach Tiefrot ein, der die Bildung des isolierbaren Produkts **4** begleitet. Die Summenformel $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Rh}_2\text{S}$ und die Konstitution der diamagnetischen, im kristallinen Zustand luft-stabilen Verbindung folgen aus den FD-Massenspektren sowie den IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 1,3). Danach ist **4** das formale Ergebnis einer SO_2 -Addition an das Edukt **3**. Für den Carbonyl-Liganden wird IR-spektroskopisch schlüssig der terminale Koordinationsmodus nachgewiesen: Die Valenzschwingungsbande erscheint ungewöhnlich hochfrequent (2044 cm^{-1} ; KBr), ihre Lage ist aber mit der gleichzeitigen Anwesenheit des notorisch starken π -Akzeptors Schwefeldioxid im Molekül verträglich. In der ^{13}C O-markierten Substanz erscheint der Isotopenbegleiter bei 2004 cm^{-1} . Erschwert wurde die Konstitutionszuordnung durch den bei der Umkristallisation der Verbindung erfolgten Einbau von Aceton in das Kristallgitter; hierauf ist die zusätzliche $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1713 cm^{-1} (KBr) zurückzuführen. Anhand der IR-Spektren kann nicht entschieden werden, ob die SO_2 -Gruppe als Brücke oder als endständiger Ligand vorliegt, denn die Schwingungsfrequenzen dieser beiden Koordinationstypen unterscheiden sich nicht signifikant voneinander⁸⁾. Nach Ausweis des ^1H -NMR-Spektrums sind die Protonensätze der Pentamethylcyclopentadienyl-Gruppen stark anisochron. Dieser Befund darf als Ausdruck elektronisch sehr unterschiedlicher Ligandsphären

der beiden Metallatome gewertet werden. Aus der Integration der Methylsignale der beiden Ringliganden sowie des Solvat-Acetons (15:15:6) folgt die Formulierung von **4** als 1:1-Solvens-Addukt, womit auch die Elementaranalysen übereinstimmen (Exp. Teil).

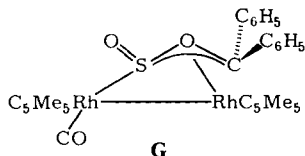
Tab. 3. NMR-Daten (δ -Werte; 270 MHz) der neuen Cobalt- und Rhodium-Komplexe **4**, **6**, **8a, b** und **10a-c**

Verb.	δCH_3	δCH_2	$\delta\text{C}_6\text{H}_5$	Sonstige Signale
4a, b	1.32 [s, 15H] 1.76 [s, 15H]	—	6.94–7.47 [m, 10H]	δCH_3 2.18 [s, 6H; Solvat-Aceton]
6c	1.63 [s, 30H]	6.58 [δH_A ; d, 1H] ^d 7.57 [δH_X ; d, 1H] ^d	—	—
8a ^a	1.83 [d, 15H] ^e 1.80 [d, 15H] ^e	2.96 [d, 2H; ² <i>J</i> (Rh, H) = 3.5 Hz]	—	—
8b ^a	1.61 [s, 15H] 1.70 [s, 15H]	2.16 [s, 2H]	—	—
10a ^{f, g}	1.91 [s]	—	—	—
10b ^{f, h}	1.48 [s]	—	—	—
10c ^{f, i}	1.68 [d, 30H; ³ <i>J</i> (Rh, C) = 0.5 Hz]	—	7.43–7.37 [m, 10H]	—

a) CDCl_3 , 25°C, int.-TMS. — b) ¹³C-NMR-Spektrum (–40°C; int.-TMS, CDCl_3): $\delta(\text{CH}_3)$ 9.04, 9.08 [2 × s]; $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 97.64 [d; ¹*J*(Rh, C) = 7 Hz]; 107.14 [d; ¹*J*(Rh, C) = 4 Hz]; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 124.46, 126.21, 126.94, 127.33, 128.32, 128.79, 130.32, 132.11, 137.94, 142.14, 144.22; $\delta(\text{CO})$ 185.40 [d; ¹*J*(Rh, C) = 83 Hz]; $\delta[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ 90.03 [dd; ¹*J*(Rh, C) = 26 Hz]; $\delta(\text{CH}_3, \text{Aceton})$ 30.83; $\delta(\text{CO}, \text{Aceton})$ 207.85. — c) CD_2Cl_2 , 25°C, int.-TMS. — d) AX-Spinsystem; ²*J*(H, H) = 2.4 Hz. — e) ³*J*(Rh, H) \approx 0.6 Hz. — f) CDCl_3 , 0°C, int.-TMS. — g) ¹³C-NMR-Spektrum (–60°C; int.-TMS, CDCl_3): δCH_3 9.80 [s], $\delta\text{C}_5\text{Me}_5$ 96.05, δCO 185.43 [t; ¹*J*(Rh, C) = 40 Hz]. — h) ¹³C-NMR-Spektrum (–60°C; int.-TMS, CDCl_3): δCH_3 9.17 [s], $\delta\text{C}_5\text{Me}_5$ 105.69 [s], δCO 238.96 [t; ¹*J*(Rh, C) = 44 Hz]. — i) ¹³C-NMR-Spektrum (–40°C; int.-TMS, CDCl_3): δCH_3 9.31 [s], $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 105.33 [s], $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ 127.91, 128.56, 130.58, 131.06, 131.41, 129.52; δCO 242.53 [t; ¹*J*(Rh, C) = 44 Hz]; $\delta(\text{CAG})$ nicht zuzuordnen.

Bei der Konstitutionszuordnung erwies sich das ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl_3 ; Tab. 3) als besonders aussagekräftig: Im Einklang mit den IR-Daten ist für den Carbonyl-Liganden der terminale Koordinationsmodus durch das Dublett-Signal bei $\delta = 185.40$ beweiskräftig nachgewiesen, zumal auch die vicinale Kopplungskonstante (¹*J*(Rh, C) = 83 Hz) dem engen Wertebereich bei ein- und mehrkernigen Carbonylrhodium-Komplexen entspricht^{3b, 13, 20}. Der ursprüngliche Diphenylmethylen-Brückenligand²²) ist nur mehr an *ein* Metallatom gebunden, denn das Methylen-Kohlenstoffatom erscheint jetzt bei $\delta = 90.03$ als Dublett von Dubletts mit ¹*J*(Rh, C) = 26 Hz und ²*J*(Rh, C) = 4 Hz. Für die starke Hochfeldverschiebung dieses Signals im Vergleich zu authentischen terminalen Rhodium-Carben-Gruppierungen²¹) könnte die starke π -Akzeptor-Wirkung der Schwefeldioxid-Brücke verantwortlich sein; Vergleichsdaten sind bisher nicht verfügbar. Andererseits ist eine konstitutionelle Wechselbeziehung zwischen diesen beiden Molekülbausteinen im Sinne einer Metallacyclen-Struktur in Betracht zu ziehen, die durch eine Sauerstoff(SO₂)-Kohlenstoff(Carben)-Verknüpfung

zustandegekommen und durch Formel **G** repräsentiert ist; jedenfalls liegt der Diphenylmethylen-Ligand nicht mehr als Brückenligand vor, da er sonst mit *beiden* Rhodiumatomen größenordnungsmäßig gleiche Rh,C-Kopplungen aufweisen müßte³⁾.



Der bei der Synthese von **4** auftretende zweifache Farbwechsel (-78 bzw. ca. 0°C) ist ein guter Hinweis auf einen zweistufigen Reaktionsverlauf: Dem üblichen Reaktivitätsmuster solcher Komplexe folgend^{3,14)}, dürfte sich Schwefeldioxid zunächst als zusätzlicher Brückenligand addieren, dessen Anwesenheit dann bei etwas höheren Temperaturen die paarweise Öffnung der CO- und Carben-Brücken veranlaßt. Beständig sollten die angenommenen Primärprodukte nach gut bestätigten Konstitutionsregeln^{17a,c)} in der homologen Cobalt-Chemie sein. Einwirkung von Schwefeldioxid auf den ungesättigten Zweikernkomplex **5** in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur führt zu einer schlagartigen, am Farbumschlag von Tiefblau nach Grün erkennbaren Reaktion (Schema I). Aufgrund des FD-Massenspektrums besitzt das Produkt **6** die Summenformel $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{Co}_2\text{O}_3\text{S}$ und ist somit das Ergebnis einer SO_2 -Addition an das Edukt **5**. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt eine scharfe, intensive Bande bei 1849 cm^{-1} ; sie weist der dafür verantwortlichen Carbonyl-Gruppe Brückencharakter zu, der auch in Lösung beibehalten wird. Das aufgrund der drei symmetrischen Brückenliganden C_5 -symmetrische Molekül zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die beiden Pentamethylcyclopentadienyl-Ringe ein einziges Signal (Tab. 3); die Methylen-Protonen treten als AX-System auf, weil das starre Brückensystem zwei weitere voneinander verschiedene Liganden aufweist.

III. Ringerweiterung von Dimetallacyclopropanen:

Erste Thioaldehyd- und Thioketon-S,S-dioxid-Komplexe

Alkylden-rhodium-Komplexe der Struktur **F** ($\text{X} = \text{CRR}'$) (s. Tab. 2) verfügen über elektronenreiche Metall-Metall-Einfachbindungen, deren Nucleophilie mehrfach nachgewiesen ist^{13,20,23-27)}. Ein Bruch dieser Bindung sollte stattfinden, wenn das addierte Elektrophil zwei freie, zur Bindungsbildung verfügbare Elektronen besitzt, die mit der Metall-Metall-Bindung zwei kovalente Bindungen bilden können. Mit den Elementliganden der 6. Hauptgruppe konnte dieses Konzept realisiert werden²⁸⁾. Auch die Addition des starken π -Akzeptors Schwefeldioxid kann einen solchen Bindungsbruch nach sich ziehen²⁹⁾. In anderen Arbeiten wird die unter Ringerweiterung verlaufende SO_2 -Insertion in reaktive Alkyl-Metall- σ -Bindungen beschrieben^{30,31)}.

Der thermisch und photochemisch stabile Methylen-rhodium-Komplex **7a** reagiert nach Schema I mit trockenem SO_2 -Gas im Temperaturbereich $-80/+25^\circ\text{C}$ unter quantitativer Bildung des neuen Komplexes **8a** mit der Bruttoformel $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Rh}_2\text{S}$. In gleicher Weise ergibt die analoge Cobalt-Verbindung **7b** das Derivat **8b**. Die spektroskopischen Daten (Tab. 1, 3) ordnen den beiden Verbindungen die Konstitution von μ -(Thioformaldehyd-S,S-dioxid-C,S)-Komplexen zu, die das Ergebnis elektrophiler

SO₂-Insertionen in die Dreiring-Strukturen von **7a**, **b** verkörpern. Eine Decarbonylierung unter Ringverengung (z. B. **8b** → **6**) ist thermisch oder photochemisch ebensowenig möglich wie die Umkehrung einer solchen Reaktion. Die IR-Spektren (Tab. 1) weisen eine starke Bande bei 1807 cm⁻¹ (KBr) auf. Ihre Lage und die nach ¹³C-Markierung auftretenden Isotopenbegleiter beweisen das Vorliegen von verbrückenden Metallcarbonyl-Gruppen. Letztere sind im ¹³C-NMR-Spektrum des Rhodium-Derivats **8a** mit einem konstitutionsdiagnostischen Triplett-Signal bei $\delta = 228.0$ ausgewiesen (¹J(Rh, C) = 40 Hz; CDCl₃, 28 °C); das ¹³C-NMR-Spektrum weist im übrigen folgende Signale auf: δ CH₃ 8.7 (s), δ C₅Me₅ 105.0 und 103.9 (s), δ CH₂ 68.8 (d; ¹J(Rh, C) = 28 Hz). Das CH₂-Signal zeigt im *off resonance*-Spektrum erwartungsgemäß ein dt-Aufspaltungsmuster.

Den schlüssigen Nachweis für den Verlust der Dimetallcyclopropan-Geometrie liefern die ¹H-NMR-Spektren (Tab. 3). Als Ergebnis der SO₂-Insertion in eine der beiden Metall-Methylen-Bindungen werden die Methylen-Protonen Teil eines A₂X-Systems mit einer Kopplungskonstante von 3.5 Hz (**8a**), deren Größe typisch für Rh-CH_x-Funktionen ist ($x = 1 - 3$)^{20,32-34}.

Eine zusätzliche Erhärtung der Struktur findet sich im ¹³C-NMR-Spektrum von **8a**, welches für die CH₂-Gruppe ein Signal aufweist, das nicht mehr im typischen Verschiebungsbereich von μ -Methylen-Komplexen auftritt ($\delta = 100 \dots 200$)³, sondern stark nach hohem Feld verschoben ist ($\delta = 68.8$) und somit eher Metallalkylen gleicht. Auch die zugehörige Kopplungskonstante (¹J(Rh, C) = 28 Hz) liegt in einer Größenordnung, die man für Alkyrhodium-Komplexe erwartet^{20,32-34}. Die unterschiedliche chemische Umgebung der Metallzentren, die durch die C,S-Koordination des Thioformaldehyd-S,S-dioxid-Liganden an das Metallfragment hervorgerufen wird, führt zur Anisochronie der CH₃-Protonensätze sowie der C₅-Systeme in den ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektren. Aufgrund der uniformen Strukturen verwandter dreifach verbrückter Zweikernkomplexe^{3b,14}) ist anzunehmen, daß die beiden zentrisch gebundenen Ringliganden auf dem Metall-Metall-Vektor senkrecht stehen und parallel zueinander angeordnet sind.

Die SO₂-Reaktion des zu **7a** analogen Diphenylmethylen-Komplexes **7c**, [μ -C(C₆H₅)₂]-[(η^5 -C₅Me₅)Rh(CO)]₂, ergibt zwar das entsprechende Thiobenzophenon-S,S-dioxid-Derivat **8c** (76%), doch bilden sich hier in Nebenreaktionen zusätzlich die Komplexe **2a** sowie **4** (vgl. Exp. Teil).

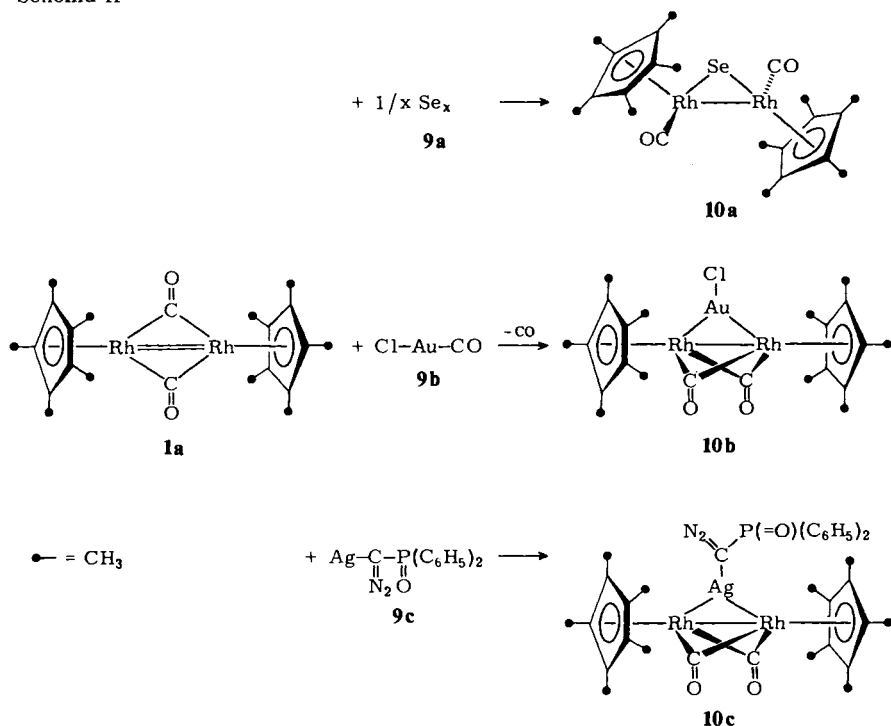
Mit der Isolierung der Komplexe **8a**, **b** ist erstmals eine elektrophile Insertion von Schwefeldioxid in Alkylden-Brücken gelungen. Das durch metallzentrierte Kohlenstoff-Schwefel-Kupplung erzeugte Thioformaldehyd-S,S-dioxid, CH₂=SO₂, stellt ein hochreaktives Analogon des Ketens, CH₂=C=O, dar³⁵); es hatte sich bisher einer Komplexstabilisierung entzogen.

IV. Selen, Chlorogold und ein intaktes Silberdiazalken als Brückenliganden

Da Schwefeldioxid mit der Rhodium-Rhodium-Doppelbindung glatt reagiert und sich dabei eine Brückenposition verschafft, war nach der Hoffmannschen Isolobal-Analogie³⁶) ein sinngemäß entsprechendes Verhalten von anderen „single-faced“ Zweielektronen-Liganden zu erhoffen. Anhand typischer Beispiele haben wir dieses Konzept am Beispiel der Rhodium-Verbindung **1a** überprüft.

Elementares Selen (**9a**) reagiert unerwartet rasch, wenn seine metallische Modifikation in THF-Suspension mit **1a** im Temperaturbereich $-80 \dots 25^\circ\text{C}$ zur Umsetzung gebracht wird, um quantitativ den neuen, luftbeständigen μ -Seleno-Komplex **10a** zu bilden (Schema II). Während die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die hohe Symmetrie dieser Verbindung erkennen lassen (Tab. 1 und 3), beweist das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum die dreigliedrige, eine RhRh-Bindung aufweisende Konstitution und schließt gleichzeitig das Vorliegen des grundsätzlich denkbaren Insertionsprodukts $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{-Rh}=\text{Se}=\text{Rh}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ aus³⁷: Die terminalen CO-Liganden ergeben selbst bei -60°C ein Triplett-Signal ($\delta = 185.43$, CDCl_3) mit einer gemittelten Rh,C-Kopplungskonstante von 40 Hz. Diese Daten sind nur mit dem bei Komplexen vom Typ **F** bekannten intramolekularen CO-Austausch in Einklang, weil dort die unmittelbare Nachbarschaft der beiden Rhodiumatome gegeben ist – notwendige Voraussetzung für eine solche Ligandwanderung.

Schema II



Ein singgemäß entsprechendes Ergebnis liefert Carbonyl(chloro)gold (**9b**), das mit **1a** in Toluol-Lösung bei -78°C unter augenblicklicher CO-Entwicklung und Farbänderung von Tiefblau nach Dunkelrot reagiert (Schema II). Die Zusammensetzung des Produkts **10b** ist durch vollständige Elementaranalysen sowie massenspektroskopisch (FD-Spektren) gesichert, während die IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren eine eindeutige Konstitutionszuordnung erlauben (Tab. 1 und 3): Sowohl im festen Zu-

stand als auch in Lösung liegt ausschließlich die carbonylverbrückte Form vor; die dreifach verbrückte Struktur wird auch durch das IR-Spektrum belegt, welches νCO -Banden bei 1768 und 1822 cm^{-1} (KBr) enthält. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist für die beiden CO-Liganden ein gemeinsames Triplett bei $\delta = 238.96$ mit $^1J(\text{Rh}, \text{C}) = 44$ Hz auf; andere Komplexe dieses Typs sind durch sehr ähnliche NMR-Parameter charakterisiert^{3,14}. Silberchlorid reagiert analog und ergibt **10b** (Ag statt Au)*).

Auch schwermetall-substituierte Diazoalkane kommen für die Addition an Metall-Metall-Mehrfachbindungen in Frage, denn sie lassen nicht nur die Übertragung der Metallocarbene^{3a}), sondern auch ihre intakte Komplexierung erwarten. Als gut zugängliche Modellverbindung wurde zunächst Diazo(diphenylphosphinyl)methylsilber (**9c**) eingesetzt. Nach Ausweis der IR-Spektren (langwellig verschobene Diazobanden bei 2040 und 2010 cm^{-1}) kommt dem Metallatom hier ein ausgeprägter Donor-Charakter im Vergleich zu Alkyl- und Aryl-Substituenten zu^{38,39}).

Versetzt man eine Lösung von **1a** in Dichlormethan mit dem Silberdiazoalkan **9c**, so erfolgt bei Raumtemperatur ohne Gasentwicklung eine langsame Farbänderung von Blau nach Rotviolett. Die IR-Spektren des isolierten Produkts **10c** weisen nach Umkristallisation der Substanz aus Dichlormethan/Ether im Bereich von 1700–2100 cm^{-1} zwei Banden auf (Tab. 1). Die Elementaranalysen und Massenspektren ergaben die Summenformel $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{AgN}_2\text{O}_3\text{PRh}_2$; demzufolge ist das gesamte Diazoalkan in das Komplexedukt **1a** inkorporiert worden. Eine Wiederholung der Synthese unter Verwendung von ^{13}C -markiertem **1a** ermöglichte eine Zuordnung der im Bereich der νCO - und νN_2 -Schwingungen auftretenden IR-Banden: Die Bande bei 1756 cm^{-1} (CH_2Cl_2) weist einen ^{13}C -CO-Satelliten auf (1730 cm^{-1}), während die 2000- cm^{-1} -Bande keinen Isotopenbegleiter erhält; somit ist letztere der N_2 -Schwingung zuzuordnen. Die im Vergleich zu **9c** nur um 40 cm^{-1} niederfrequent verschobene νN_2 -Bande schließt das Vorliegen eines *N*-komplexierten Diazoalkans aus: Alle bekannten Diazoalkan-Komplexe sind durch N_2 -Valenzschwingungen im Bereich unterhalb von ca. 1650 cm^{-1} charakterisiert^{3a,40}). Die spektroskopischen Daten von **10c** sind mit der Addition des konstitutionell intakten Diazoalkans **9c** an die RhRh-Doppelbindung des Komplexedukts **1a** im Einklang, wobei das Silberatom eine Brückenstellung erreicht. Formal vergleichbare Reaktionen haben *Roper* et al. bei der Addition von Silberchlorid an eine Osmium-Kohlenstoff-Dreifachbindung⁴¹) und *Stone* et al. bei der Addition des (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)kupfer-Fragments ($\text{C}_5\text{Me}_5\text{Cu}$) an Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindungen demonstriert⁴²).

Schlußfolgerung

Wie die vorliegende Arbeit zeigt, ermöglichen Metall-Metall-Doppelbindungen die glatte Addition neutraler Heteroatom-Liganden wie Schwefeldioxid, Selen, Chlorogold sowie Silber-Verbindungen unter Bildung dreigliedriger Ringsysteme. Bei Alkylden-

*¹) Anmerkung bei der Korrektur (18. 11. 1983): Wie analoge Umsetzungen mit Silberacetat, Silberhexafluorophosphat und Silberisothiocyanat zeigen, handelt es sich hierbei um eine allgemeine Reaktion (W. A. Herrmann et al., unveröffentlicht). – Auch $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Cu}$ addiert sich an **1a** [G. A. Carriedo, J. A. K. Howard und F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **250**, C 28 (1983)].

überbrückten Metall-Metall-Bindungen diktiert der Bindungscharakter der Metallzentren die Konstitution der Produkte: Während sich Schwefeldioxid an eine MM-Doppelbindung glatt addiert, erzwingt es eine 3/4-Ringerweiterung, wenn das Carben eine MM-Einfachbindung überbrückt, und eröffnet so einen Zugang zu komplexstabilisierten Thioaldehyd- und Thioketon-S,S-dioxyden.

Für stets großzügig gewährte Sach- und Personalmittel danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Degussa AG*, der *Fa. Schott Glaswerke* (Mainz) sowie den *Chemischen Werken Hüls AG*. Herrn Prof. Dr. *M. Regitz* (Universität Kaiserslautern) danken wir für eine Substanzprobe des Silberdiazokalkans **9c**.

Experimenteller Teil

Die nachfolgend beschriebenen Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Sauerstoff und Wasser durchgeführt (absolvierte Lösungsmittel; Schlenkrohrtechnik). Synthese der Ausgangsverbindungen: **1a**¹³, **1b**^{17a,c}, **3**¹⁴, **5**^{17a,c}, **7a**^{13,14}, **7b**^{17a,c}, **9b**⁴³, **9c**^{39a}; dieselben Arbeitsvorschriften gelten für die ¹³CO-markierten Isotopomeren, die in der Regel 30–50% ¹³CO enthielten. Schwefeldioxid (Reinheitsgrad 99.98%) wurde ohne weitere Behandlung einer lecture bottle der Fa. E. Merck, Darmstadt, entnommen (Art.-Nr. 823305). Schwarzes Selen (Pulver) war ein Produkt der Fa. E. Merck, Darmstadt (Art.-Nr. 7714); wegen der Alterung des Metalls in feuchter Atmosphäre muß es unter peinlichem O₂- und H₂O-Ausschluß aufbewahrt werden. – *Spektren*: IR: Beckman IR 4240 und Perkin-Elmer 283-B; NMR: Bruker WH 270 und Nicolet 300-WB; Massenspektren: Varian CH 7 (EI-Spektren) und Varian A-311 (FD-Spektren). – *Analysen*: Analytische Laboratorien, vorm. A. Bernhardt, 5270-Gummersbach/Elbach 1, und Mikrolaboratorium der Universität Frankfurt (Prof. *W. Ried*).

1) μ -(Schwefeldioxid-S)-bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh) (**2a**): Durch eine Lösung von 266 mg (0.5 mmol) **1a** in 100 ml Aceton p. a. leitet man einen kräftigen Schwefeldioxid-Strom, wobei die Lösungsfarbe binnen 1–2 min von Tiefblau nach Rot umschlägt. Die Lösung wird i. Wasserstrahlvak. eingengt und der ziegelrote, feste Rückstand aus Aceton/Diethylether (1:1) bei –25°C umkristallisiert. Ausb. 290 mg (97%). Tiefrote, luftstabile Rhomben aus Aceton/Diethylether, die sich in der abgeschmolzenen Kapillare ab 89°C unter Gasentwicklung zersetzen. Mäßig löslich in *n*-Pentan; in allen anderen organischen Solventien gut bis sehr gut löslich.

C₂₂H₃₀O₄Rh₂S (596.4) Ber. C 44.31 H 5.07 Rh 34.51 Gef. C 44.34 H 4.93 Rh 34.63
Molmasse 596 (FD-Massenspektrum, Toluol)

2) μ -(Schwefeldioxid-S)-bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co–Co) (**2b**): Durch eine Lösung von 222 mg (0.5 mmol) **1b** in 60 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemp. unter Rühren ein schwacher Strom trockenen SO₂-Gases geleitet. Binnen 5 min erfolgt ein Farbumschlag von Grün nach Braun. Die Lösung wird anschließend i. Wasserstrahlvak. zur Trockne gebracht. Der mikrokristalline Rückstand ergibt nach gründlichem Waschen mit *n*-Pentan und nachfolgender Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether (2:1; –35/–78°C) sowie kurzzeitiger Trocknung i. Hochvak. analysenreines **2b**. Ausb. 243 mg (96%). Violette, metallisch glänzende Rauten und/oder Würfel, die einige Stunden an Luft haltbar sind und sich ab 142°C unter teilweisem Schmelzen und Bildung von gleichzeitig sublimierendem (η^5 -C₅Me₅)Co(CO)₂ zersetzen (geschlossene Kapillare). Mit brauner Farbe sehr gut löslich in Benzol, Dichlormethan,

Tetrahydrofuran, mäßig löslich in *n*-Pentan, Diethylether und Aceton. Die Lösungen sind oxidationsempfindlich.

$C_{22}H_{30}Co_2O_4S$ (508.4) Ber. C 51.97 H 5.94 Co 23.18 S 6.31
 Gef. C 51.55 H 5.89 Co 23.25 S 6.44
 Molmasse 508 (FD-Massenspektrum, Toluol)

3) [*Carbonyl*(η^5 -*pentamethylcyclopentadienyl*)*rhodium*]/(*diphenylmethylene*)(η^5 -*pentamethylcyclopentadienyl*)- μ -(*schwefeldioxid-S*)-*rhodium*(*Rh*–*Rh*) (4): Eine Lösung von 335 mg (0.5 mmol) 3 in 50 ml THF wird bei $-78^\circ C$ (Trockeneis/Aceton) ca. 5 min mit einem Strom trockenen SO_2 -Gases behandelt, wobei sich die anfangs tiefgrüne Lösung nach Braunschwarz verfärbt. Man stellt dann den Gasstrom ab, schließt die Apparatur rasch an ein Quecksilber-Überdruckventil an und läßt unter SO_2 -Atmosphäre langsam auf Raumtemp. erwärmen. Dabei tritt erneuter Farbwechsel nach Tiefrot ein. Nach 2 h Rühren zieht man die flüchtigen Anteile i. Wasserstrahlvak. ab und reinigt den so erhaltenen festen Rückstand nach Säulenchromatographie über Kieselgel 60 (Merck 7734, Akt. II–III; Säule: 20×1.5 cm; Wasserkühlung). Dabei eluiert man zunächst mit *n*-Pentan/Benzol (3:1) geringe Mengen (η^5 - C_5Me_5)Rh(CO) $_2$ und dann mit Diethylether unumgesetztes 3, während man mit Diethylether/Dichlormethan (1:1) carbonylfreie Zersetzungsprodukte als braunrote Zone erhält, die sich einer eingehenderen Charakterisierung entzogen. Das Produkt 4 gewinnt man aus einer langezogenen, tiefroten Zone mit Dichlormethan/Aceton (2:1); es fällt nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des manchmal etwas öligen Rückstandes aus Aceton/Diethylether (2:1) in 82% Ausb. (325 mg) an. Dunkelrote, metallisch glänzende Kristalle, die sich ab $135^\circ C$ unter Gasentwicklung in der abgeschmolzenen Kapillare zersetzen. Mit tiefroter Farbe sehr gut löslich in Dichlormethan und Benzol, mäßig löslich in Tetrahydrofuran und Aceton, praktisch unlöslich in *n*-Pentan und Diethylether. Da 4 mit Aceton äquimolar kristallisiert, beziehen sich Ausbeuten, Zusammensetzung und Elementaranalysen auf das Solvat.

$C_{34}H_{40}O_3Rh_2S \cdot (CH_3)_2CO$ (792.6) Ber. C 56.07 H 5.84 Rh 25.97 S 4.05
 Gef. C 55.83 H 5.71 Rh 25.65 S 4.45
 Molmasse 734 (FD-Massenspektrum, Aceton)

4) μ -*Carbonyl- μ -methylene- μ -(schwefeldioxid-S)-bis*(η^5 -*pentamethylcyclopentadienyl*)*cobalt*/(*Co*–*Co*) (6): Eine Lösung von 430 mg (1.0 mmol) 5 in 50 ml THF wird bei Raumtemp. 3 min mit SO_2 -Gas behandelt. Nach dem alsbald auftretenden Farbumschlag von Tiefblau nach Grün engt man i. Vak. vollständig ein, wäscht den dunkelgrünen, festen Rückstand mit wenig *n*-Pentan und kristallisiert das Rohprodukt aus Dichlormethan/Diethylether um ($-35/-78^\circ C$). Ausb. 451 mg (94%). Metallisch glänzende Kristalle, die sich bei $225^\circ C$ in der abgeschmolzenen Kapillare zersetzen. Unlöslich in Petrolether, mäßig löslich in Diethylether, vorzüglich löslich in Dichlormethan, Aceton und Tetrahydrofuran. Die Lösungen sind stark oxidationsempfindlich.

$C_{22}H_{32}Co_2O_3S$ (494.4) Ber. C 53.45 H 6.52 Co 23.84 S 6.49
 Gef. C 52.79 H 6.21 Co 23.95 S 6.53
 Molmasse 494 (FD-Massenspektrum, Aceton)

5) *Di- μ -carbonyl- μ -(thioformaldehyd-S,S-dioxid-C,S)-bis*(η^5 -*pentamethylcyclopentadienyl*)*rhodium*/(*Rh*–*Rh*) (8a): In einem Schlenkrohr wird durch eine magnetisch gerührte Lösung von 273 mg (0.5 mmol) 7a in 50 ml THF bei $-78^\circ C$ (Trockeneis/Aceton) ca. 3 min ein lebhafter Strom trockenen SO_2 -Gases geleitet. Das Schlenkrohr wird dann mit einem Quecksilber-Überdruckventil verbunden und die Lösung langsam auf Raumtemp. erwärmt. Nachdem die dabei auftretende Farbänderung von Tiefrot nach Gelbbraun vollständig ist (30–60 min bei $+25^\circ C$), wird das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abgezogen und der verbleibende Rückstand erst mit *n*-Pentan und dann mit Diethylether gewaschen. Das Produkt 8a wird schließlich aus einer gesättigten Diethylether/Aceton-Lösung ($+25/-35^\circ C$) umkristallisiert; man erhält dabei

braunrote, metallisch glänzende Kristalle, die in der geschlossenen Kapillare bei 100°C schmelzen. Ausb. 283 mg (93%). **8a** ist sowohl in Lösung als auch im festen Zustand an Luft haltbar, sehr gut löslich in Benzol, Dichlormethan, Aceton und Tetrahydrofuran und unlöslich in *n*-Pentan und Diethylether.

$C_{23}H_{32}O_4Rh_2S$ (610.4) Ber. C 45.26 H 5.28 Rh 33.71 S 5.25
 Gef. C 45.33 H 5.58 Rh 33.81 S 5.29
 Molmasse 610 (FD-Massenspektrum, Toluol)

6) *Di-μ-carbonyl-μ-(thioformaldehyd-S,S-dioxid-C,S)-bis[(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)cobalt](Co-Co)* (**8b**): Durch eine auf 0°C abgekühlte Lösung von 458 mg (1.0 mmol) **7b** in 50 ml THF wird ca. 5 min ein Strom trockenen SO₂-Gases geleitet. Innerhalb kurzer Zeit tritt ein Farbwechsel von Rotviolett nach Braunrot ein. Man läßt noch 30 min in SO₂-Atmosphäre bei Raumtemp. rühren und zieht dann das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. ab. Der verbleibende Rückstand wird gut mit *n*-Pentan gewaschen und an Florisil säulenchromatographiert (Merck 12999, 100–200 mesh ASTM; Säule: 25 × 1.5 cm; –10°C). Dabei eluiert man zunächst mit Dichlormethan/Diethylether (4:1) eine kurze grüne Zone, die carbonylfrei ist und nicht näher untersucht wird. Mit Dichlormethan/Aceton (2:1 bzw. 1:1) erhält man jeweils eine lange braunrote Zone, die laut IR-Spektren beide den Komplex **8b** enthalten. Mit reinem Aceton schließlich wandert nochmals eine kurze braunrote Zone, die zwar ebenfalls **8b** enthält, durch Zersetzungsprodukte aber stark verunreinigt ist und daher verworfen wird. Zonen II und III werden vereinigt, die flüchtigen Anteile i. Wasserstrahlvak. abgezogen und der verbleibende feste Rückstand aus Dichlormethan/Diethylether (2:1) umkristallisiert. Ausb. 421 mg (81%). Braunrote, metallisch glänzende Kristalle, die sich ab 212°C in der abgeschmolzenen Kapillare langsam zersetzen, wobei Schwefel an die Wandung sublimiert. Sehr gut löslich in Dichlormethan, mäßig löslich in Aceton und Tetrahydrofuran, fast unlöslich in *n*-Pentan und Diethylether.

$C_{23}H_{32}Co_2O_4S$ (522.4) Ber. C 52.88 H 6.17 Co 22.56 S 6.13
 Gef. C 52.77 H 6.13 Co 22.40 S 6.01
 Molmasse 522 (FD-Massenspektrum, Aceton)

7) *Di-μ-carbonyl-μ-(thiobenzophenon-S,S-dioxid-C,S)-bis[(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh-Rh)* (**8c**): Eine Lösung von 349 mg (0.5 mmol) **7c** in 50 ml THF wird auf –10°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur behandelt man sie 5 min mit trockenem SO₂-Gas und läßt anschließend in SO₂-Atmosphäre (Quecksilber-Rückschlagventil) auf Raumtemp. erwärmen. Dabei tritt eine langsame Farbänderung von Dunkelrot nach Gelbbraun ein. Man rührt noch ca. 1 h, zieht dann die flüchtigen Anteile i. Wasserstrahlvak. ab und chromatographiert anschließend über Kieselgel 60 (Merck 7734; Säule: 25 × 1.5 cm; –15°C). Dabei erhält man zunächst mit Toluol/Diethylether (1:1 bzw. 1:2) zwei kurze Zonen (rot bzw. braunrot), die nicht näher charakterisierte carbonylfreie Abbauprodukte enthalten. Mit reinem Diethylether bzw. Dichlormethan/Aceton (1:1) eluiert man eine grünbraune bzw. eine rote Zone, wobei erstere laut IR-Spektrum ein Gemisch aus dem SO₂-Komplex **2a** und der Verbindung **8c** darstellt, während letztere den Komplex **4** enthält. Nach dem Einengen wird das Produkt der Diethylether-Zone erneut einer Chromatographie unter denselben Bedingungen unterzogen. Dabei eluiert man mit Toluol/Diethylether (1:10) eine rote Zone, die den SO₂-Komplex **2a** enthält, während man **8c** aus reinem Diethylether gewinnen kann. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des festen Rückstandes erhält man 285 mg (76%) **8c**. Dunkelbraune, metallisch glänzende Kuben, die sich ab 176°C unter Dunkelfärbung in der abgeschmolzenen Kapillare zersetzen. Mit braugelber Farbe sehr gut löslich in Dichlormethan und Tetrahydrofuran, mäßig löslich in Aceton, fast unlöslich in *n*-Pentan und Diethylether.

$C_{35}H_{40}O_4Rh_2S$ (762.5) Ber. C 55.13 H 5.28 Rh 26.99 Gef. C 55.23 H 5.16 Rh 27.12
 Molmasse 762 (FD-Massenspektrum, Aceton)

8) μ -Seleno-bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh-Rh) (**10a**): Eine Lösung von 300 mg (0.56 mmol) **1a** in 10 ml THF wird mit 300 mg Selen (Überschuß) versetzt und bei Raumtemp. intensiv gerührt. Innerhalb von 5 min nimmt die anfangs tiefblaue Reaktionslösung einen intensiv roten Farbton an. Die IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt nach ca. 15 min das vollständige Verschwinden des Edukts **1a**. Man filtriert über eine D3-Fritte und engt zur Trockne ein. Nach zweimaligem Waschen mit *n*-Hexan wird aus Dichlormethan umkristallisiert. Ausb. 329 mg (96%). **10a** bildet schwarze Kristalle, die in polaren Solventien gut löslich sind; kein Schmelzpunkt bis 280°C. – Die entsprechende Umsetzung mit Tellur wurde analog durchgeführt.

$C_{22}H_{30}O_2Rh_2Se$ (611.3) Ber. C 43.23 H 4.95 Rh 33.67 Se 12.92
 Gef. C 43.28 H 4.81 Rh 33.50 Se 13.12
 Molmasse 610 (FD-Massenspektrum, Toluol; ^{78}Se)

9) Di- μ -carbonyl- μ -(chlorogold)-bis[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh-Rh) (**10b**): Eine Lösung von 266 mg (0.5 mmol) **1a** in 50 ml Toluol wird bei $-78^\circ C$ (Trockeneis/Aceton-Bad) mit der exakt stöchiometrischen Menge (130.2 mg; 0.5 mmol) Carbonyl(chloro)gold versetzt. Sofort eintretende heftige Gasentwicklung und Farbänderung von Tiefblau nach Rot zeigen die Bildung des Komplexes **10b** an. Man läßt die Lösung nun auf $0^\circ C$ erwärmen, filtriert bei $0^\circ C$ und fällt das Produkt durch Zugabe von 50 ml *n*-Pentan (auf $0^\circ C$ vorgekühlt) aus. Vollständige Fällung wird durch 24 h Kühlung auf $-78^\circ C$ erreicht. Das Produkt wird abfiltriert und der so erhaltene feinpulvrige Niederschlag zur Entfernung von Lösungsmittelresten ca. 3 h i. Hochvak. getrocknet, wobei man **10b** analysenrein erhält. Ausb. 365 mg (96%). **10b** ist ein dunkelrotes Pulver, das sich in der abgeschmolzenen Kapillare ab $170^\circ C$ zersetzt. Mit roter Farbe sehr gut löslich in Toluol, Tetrahydrofuran, mäßig löslich in *n*-Pentan, Diethylether und Aceton. Die Lösungen sind temperaturempfindlich und zersetzen sich bei Raumtemp. unter Bildung der Ausgangsverbindung **1a** und Abscheidung eines Goldspiegels. Im festen Zustand kann **10b** ca. 30 min bei Raumtemp. gehandhabt werden.

$C_{22}H_{30}AuClO_2Rh_2$ (764.7) Ber. C 34.55 H 3.95 Au 25.76 Cl 5.65 Rh 26.91
 Gef. C 33.65 H 3.78 Au 25.60 Cl 5.56 Rh 26.81
 Molmasse 764 (FD-Massenspektrum, Toluol)

10) Di- μ -carbonyl- μ -[diazodiphenylphosphinyl)methylsilber-Ag]-bis[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium](Rh-Rh) (**10c**): Eine Lösung von 266 mg (0.5 mmol) **1a** in 50 ml Dichlormethan wird auf $-78^\circ C$ abgekühlt und bei dieser Temperatur mit der exakt stöchiometrischen Menge (174.5 mg; 0.5 mmol) der Diazoverbindung **9c** in 10 ml Dichlormethan versetzt. Es ist keine sofortige Reaktion erkennbar. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemp. tritt ab ca. $-20^\circ C$ eine Farbänderung von Blau nach Rotviolett ein; Gasentwicklung ist nicht zu beobachten. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. ist die Reaktion beendet (IR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsverlaufes). Man zieht die flüchtigen Anteile i. Wasserstrahlvak. ab und kristallisiert den verbleibenden festen Rückstand aus Dichlormethan/Diethylether (2+1 Vol.-Teile) bei $-35^\circ C$ um. Ausb. 397 mg (90%). **10c** bildet feine, metallisch glänzende, rotviolette Kristalle, die sich ab $115^\circ C$ unter Schwarzfärbung zersetzen. Die Verbindung ist mit rotvioletter Farbe hervorragend löslich in Dichlormethan und Tetrahydrofuran, mäßig löslich in *n*-Pentan und Diethylether.

$C_{33}H_{40}AgN_2O_3PRh_2$ (881.3) Ber. C 47.70 H 4.54 Ag 12.25 N 3.18 P 3.52 Rh 23.35
 Gef. C 47.28 H 4.70 Ag 12.48 N 3.00 P 3.49 Rh 24.14
 Molmasse 881 (FD-Massenspektrum, Toluol)

- 1) XLII. Mitteil.: *W. Kalcher, W. A. Herrmann, C. Pahl* und *M. L. Ziegler*, Chem. Ber. **117**, 69 (1984). – XLV. Mitteil.: *W. A. Herrmann, C. Weber, M. L. Ziegler* und *C. Pahl*, Chem. Ber. **117**, 875 (1984).
- 2) *W. A. Herrmann, B. Reiter* und *H. Biersack*, J. Organomet. Chem. **97**, 245 (1975).
- 3) Übersichtsartikel: ^{3a)} *W. A. Herrmann*, Angew. Chem. **90**, 855 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 800 (1978). – ^{3b)} *W. A. Herrmann*, Adv. Organomet. Chem. **20**, 159 (1982). – ^{3c)} *W. A. Herrmann*, Pure Appl. Chem. **54**, 65 (1982). – ^{3d)} *W. A. Herrmann*, J. Organomet. Chem. **250**, 319 (1983).
- 4) *W. A. Herrmann*, Angew. Chem. **94**, 118 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 117 (1982).
- 5) *P. Hofmann*, Angew. Chem. **91**, 591 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 554 (1979); vgl. *A. R. Pinhas, T. A. Albright, P. Hofmann* und *R. Hoffmann*, Helv. Chim. Acta **63**, 29 (1980).
- 6) *W. A. Herrmann, J. Plank, M. L. Ziegler* und *P. Wülknitz*, Chem. Ber. **114**, 716 (1981).
- 7) *W. A. Herrmann, J. M. Huggins, Ch. Bauer, M. Smischek, H. Pfisterer* und *M. L. Ziegler, J. Organomet. Chem.* **226**, C 59 (1982).
- 8) Zusammenfassung: *D. M. P. Mingos*, Trans. Met. Chem. **3**, 1 (1978).
- 9) ^{9a)} *K. W. Muir* und *J. A. Ibers*, Inorg. Chem. **8**, 1921 (1969). – ^{9b)} *J. Haase* und *M. Winnewisser*, Z. Naturforsch., Teil A **23**, 61 (1968). – ^{9c)} *R. R. Ryan, G. P. Eller* und *G. J. Kubas*, Inorg. Chem. **15**, 797 (1976).
- 10) *G. J. Kubas, G. D. Jarvinen* und *R. R. Ryan*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 1883 (1983).
- 11) ^{11a)} *S. Otsuka, Y. Tatsumo, M. Miki, T. Aoki, M. Matsumoto, H. Yoshioka* und *K. Nahatsu*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 445. – ^{11b)} *M. Angoletta, P. L. Bellon, M. Manasero* und *M. Sansoni*, J. Organomet. Chem. **81**, C 40 (1974).
- 12) *C. E. Briant, B. R. C. Theobald* und *D. M. P. Mingos*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 963.
- 13) *W. A. Herrmann, J. Plank, Ch. Bauer, M. L. Ziegler, E. Guggolz* und *R. Alt*, Z. Anorg. Allg. Chem. **487**, 85 (1982).
- 14) *W. A. Herrmann, Ch. Bauer, G. W. Kriechbaum, H. Kunkely, M. L. Ziegler, D. Speth* und *E. Guggolz*, Chem. Ber. **115**, 878 (1982).
- 15) *N. M. Boag, M. Green, R. M. Mills, G. N. Pain, F. G. A. Stone* und *P. Woodward*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 1171.
- 16) *A. D. Clauss, P. A. Dimas* und *J. R. Shapley*, J. Organomet. Chem. **201**, C 31 (1980).
- 17) Neben der Bevorzugung der CO-Verbrückung durch elektronenreiche Systeme begünstigt auch eine sterisch anspruchsvolle Ligandensphäre in Komplexen dieses Typs die Ausbildung von Carbonyl-Brücken: ^{17a)} *W. A. Herrmann, J. M. Huggins, B. Reiter* und *Ch. Bauer*, J. Organomet. Chem. **214**, C 19 (1981). – ^{17b)} *Ch. Bauer, E. Guggolz, W. A. Herrmann, G. W. Kriechbaum* und *M. L. Ziegler*, Angew. Chem. **94**, 209 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 212 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 434. – ^{17c)} *W. A. Herrmann, Ch. Bauer, J. M. Huggins, H. Pfisterer* und *M. L. Ziegler*, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 18) *E. R. Lippincott* und *F. E. Welsh*, Spectrochim. Acta **17**, 123 (1961).
- 19) In Cobalt-Komplexen des Dimetallacyclopropan-Typs ($\mu\text{-CRR}'$)[$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Co}(\text{CO}))_2$] treten meist Carbonyl-Brücken auf; nur stark elektronenziehende Brückenliganden (z. B. C(H)CF₃, C(H)[P(=O)(C₆H₅)₂]) bevorzugen die terminale CO-Koordination, vgl. Lit. ^{17a-c)}.
- 20) *W. A. Herrmann, J. Plank, D. Riedel, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, E. Guggolz* und *B. Balbach*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 63 (1981), und die dort zitierte Literatur.
- 21) *B. E. Mann* und *B. F. Taylor*, ¹³C NMR Data for Organometallic Compounds, Academic Press, London 1981.
- 22) Im Edukt **3** erscheint die Carben-Brücke mit einem Triplett-Signal bei $\delta = 131.14$ (¹J(Rh,C) = 28 Hz; [D₈]THF, 28 °C).
- 23) *W. A. Herrmann, J. Plank, E. Guggolz* und *M. L. Ziegler*, Angew. Chem. **92**, 660 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 651 (1980).
- 24) *W. A. Herrmann, J. Plank, M. L. Ziegler* und *B. Balbach*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 5906 (1980).
- 25) *W. A. Herrmann*, Transition Metal Chemistry – Current Problems of General, Biological and Catalytic Relevance, S. 127 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1981.
- 26) *W. A. Herrmann, J. Plank* und *D. Riedel*, J. Organomet. Chem. **190**, C 47 (1980).
- 27) *J. Plank, D. Riedel* und *W. A. Herrmann*, Angew. Chem. **92**, 961 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 937 (1980).
- 28) Vgl. *W. Hofmann* und *H. Werner*, Angew. Chem. **93**, 1088 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 1014 (1981).

- 29) M. P. Brown, J. R. Fisher, R. J. Puddephatt und K. R. Seddon, *Inorg. Chem.* **18**, 2808 (1979).
- 30) Zusammenfassungen: ^{30a)} G. Vitzthum und E. Lindner, *Angew. Chem.* **83**, 315 (1971); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **10**, 315 (1971). – ^{30b)} A. Wojcicki, *Adv. Organomet. Chem.* **12**, 31 (1974).
- 31) ^{31a)} E. Lindner und H.-J. Eberle, *J. Organomet. Chem.* **191**, 143 (1980). – ^{31b)} E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *Chem. Ber.* **114**, 3855 (1981). – ^{31c)} E. Lindner, G. v. Au, H.-J. Eberle und S. Hoehne, *Chem. Ber.* **115**, 513 (1982).
- 32) H. Werner, R. Feser und W. Buchner, *Chem. Ber.* **112**, 834 (1979).
- 33) G. F. Schmidt, E. L. Muetterties, M. N. Beno und J. M. Williams, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **78**, 1318 (1981).
- 34) K. Isobe, D. G. Andrews, B. E. Mann und P. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 809.
- 35) Übersichtsartikel: G. Opitz, *Angew. Chem.* **79**, 161 (1967); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **6**, 107 (1967).
- 36) Übersichtsartikel: R. Hoffmann (Nobel-Vortrag), *Angew. Chem.* **94**, 725 (1982); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **21**, 711 (1982).
- 37) Lineare, aus Übergangsmetallen und Hauptgruppenelementen bestehende Molekülgerüste M–X–M mit M–X-Mehrfachbindungen sind in der Literatur vereinzelt beschrieben, z. B. ^{37a)} W. Gäde und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **213**, 451 (1981). – ^{37b)} W. A. Herrmann, J. Weichmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, R. Hörlein, Ch. Hecht, E. Voss und R. Serrano, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 38) M. Regitz, *Diazoalkane – Eigenschaften und Synthesen*, S. 13–24, Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- 39) ^{39a)} M. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin und W. Anschütz, *Liebigs Ann. Chem.* **748**, 207 (1971). – ^{39b)} U. Felcht und M. Regitz, *Chem. Ber.* **108**, 2040 (1975).
- 40) Neuere Arbeit: G. L. Hillhouse und B. L. Haymore, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1537 (1982), und die dort zitierte Literatur.
- 41) G. R. Clark, C. M. Cochrane, W. R. Roper und L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **199**, C 35 (1980).
- 42) F. G. A. Stone, First IUCCP Symposium, 18.–21. 4. 1983, Texas A & M University, College Station (USA).
- 43) W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann und K. Öfele, *Metallorganische Komplexverbindungen*, in: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Hrsg.), 3. Aufl., 3. Band, S. 1799ff., Enke Verlag, Stuttgart 1981.

[203/83]