

Pentacarbonyl(organometallselenid)chrom-, -molybdän- und -wolfram-Komplexe¹⁾

Herbert Schumann*, Reza Mohtachemi, Heinz-Jürgen Kroth und Ulrich Frank

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

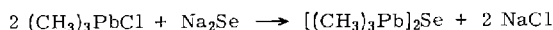
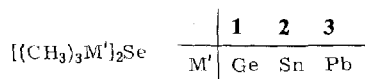
Eingegangen am 25. Januar 1973

Hexacarbonylchrom, -molybdän und -wolfram reagieren mit Bis(trimethylgermyl)selenid, Bis(trimethylstannyl)selenid und Bis(trimethylplumbyl)selenid unter Abspaltung eines CO-Liganden und Bildung entsprechender Pentacarbonyl(organometallselenid)chrom(0)-, -molybdän(0)- bzw. -wolfram(0)-Komplexe (7–15). Die Infrarot-, Raman- und ¹H-NMR-Spektren werden diskutiert.

Pentacarbonyl(organometal selenide)chromium, -molybdenum, and -tungsten Complexes¹⁾

The reaction of hexacarbonylchromium, -molybdenum, or -tungsten with bis(trimethylgermyl)selenide, bis(trimethylstannyl)selenide, or bis(trimethylplumbyl)selenide results in the elimination of one CO ligand under formation of the corresponding pentacarbonyl(organometal selenide)chromium(0), -molybdenum(0), or -tungsten(0) complexes (7–15). The i.r., Raman, and ¹H n.m.r. spectra are discussed.

Kürzlich berichteten wir über die erstmalige Synthese von Pentacarbonylchrom(0)-, -molybdän(0)- und wolfram(0)-Komplexen mit Bis(trimethylelement-IVb)sulfiden als sechstem Liganden²⁾. Das Schwefelatom dieser Organometallsulfide ist somit basisch genug, um gegenüber den als Lewis-Säuren anzusehenden Übergangsmetallcarbonylen als σ -Donor und π -Acceptor auftreten zu können. Die Ausdehnung der Untersuchungen auf Organometallselenide hat nun ergeben, daß auch Bis(trimethylgermyl)selenid (1)³⁾, Bis(trimethylstannyl)selenid (2)³⁾ und das erstmals dargestellte Bis(trimethylplumbyl)selenid (3) mit Hexacarbonylchrom, -molybdän oder -wolfram unter Verdrängung einer CO-Gruppe reagieren.



3

¹⁾ Vorläufige Mitteil.: H. Schumann und R. Weis, *Angew. Chem.* **82**, 256 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 246 (1970).

²⁾ H. Schumann, O. Stelzer, R. Weis, R. Mohtachemi und R. Fischer, *Chem. Ber.* **106**, 48 (1973).

³⁾ I. Ruidisch und M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1**, 160 (1963).

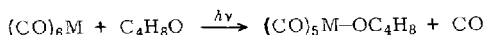
Bis(trimethylplumbyl)selenid (3)

Trimethylbleichlorid reagiert mit einer Aufschlammung von wasserfreiem Natriumselenid in absolutem Benzol bei mehrstündigem Erhitzen unter Bildung von **3** in einer Ausbeute von 65%.

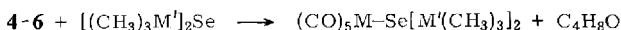
Die aus Pentan bei -30°C in Form farbloser Kristalle ausfallende Verbindung schmilzt kurz oberhalb 0°C und zerfällt an der Luft augenblicklich unter Schwarzfärbung.

Darstellung und Eigenschaften der Komplexe

Als indirekte Ausgangssubstanzen für die Darstellung der Pentacarbonyl(organo-metallselenid)chrom-, -molybdän und -wolfram-Komplexe dienten Pentacarbonyl-(tetrahydrofuran)chrom (**4**), -molybdän (**5**) bzw. -wolfram (**6**)⁴⁾, die durch UV-Bestrahlung von Lösungen von Hexacarbonylchrom, -molybdän oder -wolfram in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre erhalten werden. Kühlt man nach Beendigung der CO-Entwicklung auf 0°C ab und tropft anschließend unter Rühren äquivalente Mengen **1** bzw. **2** bzw. **3** zu, so bilden sich die Komplexe **7–15**:



	4	5	6
M	Cr	Mo	W



1-3

M \ M'	Ge	Sn	Pb
Cr	7	10	13
Mo	8	11	14
W	9	12	15

7–15 sind gelbe kristalline Festkörper. Während **7–12** lichtunempfindlich sind und erst zwischen 90 und 110°C zerfallen, ist die Haltbarkeit von **13–15** durch merkliche Lichtsensitivität und thermische Instabilität vermindert. So zerfallen letztere am Tageslicht bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden, im Dunkeln bei -20°C nach einigen Wochen unter Komproportionierung und Abscheidung von Hexacarbonylmetall. Von Sauerstoff und Wasser werden alle neun Komplexe gleichermaßen rasch angegriffen.

In direkter photochemischer Reaktion, d. h. durch UV-Bestrahlung von Tetrahydrofuranlösungen von **2** und Hexacarbonylchrom, -molybdän oder -wolfram bei Raumtemperatur und unter Argonatmosphäre sind die Verbindungen **10**, **11** und **12** ebenfalls darzustellen¹⁾, allerdings in wesentlich geringerer Ausbeute. Dieser Weg sollte unseren bisherigen Erfahrungen nach²⁾ auch zur Synthese von **7–9**, keinesfalls dagegen zur Darstellung der lichtempfindlichen Komplexe **13–15** geeignet sein.

⁴⁾ W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **102**, 3608 (1969).

Infrarot- und Raman-Spektren

Bis(triorganometall)selenide

Das bisher veröffentlichte Spektrenmaterial über Bis(trimethylelement-IVb)selenide umfaßt Angaben über die Infrarot-Banden von **1** im Bereich von $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ ³⁾ sowie von **2** im Bereich zwischen 4000 und 500 cm^{-1} und dessen vollständiges Raman-Spektrum⁵⁾. Daneben liegen Mitteilungen über die Lage der Infrarot-Banden von Phenylgermyl-, -stannyl- und -plumbylselenid vor, ohne daß jedoch eine Bandenzuordnung für die Metall-Selen-Bindungen getroffen werden konnte⁶⁾.

Tab. 1. IR-Absorptionen^{a)} und Raman-Emissionen^{b)} von **1–3** (st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Zuordnung	1 IR	RE ^{c)}	2 IR	RE ^{c)}	3 IR	RE ^{d)}
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$	2964 st	2978 (4)	2985 st	2986 (3)	3005 st	2963 (1)
$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$	2895 st	2908 (10)	2915 st	2915 (10)	2923 st	2921 (4)
$2 \times \delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	2795 m	2797 (1)			2765 s	
$2 \times \delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	2450 s		2350 s		2275 s	
$2 \times \rho_{\text{s}}\text{CH}_3$			1463 s		1595 s	
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1404 st	1411 (0)	1385 s	1406 (1)	1390 m	
$\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)_3\text{M}' + \nu_{\text{s}}\text{M}'\text{C}_3$	1260 Sch		1260 s		1260 s	
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	1235 st	1248 (2)	1186 m	1199 (5)	1158 st	1162 (2)
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$					1148 s	1147 (2)
$\rho_{\text{as}}\text{CH}_3$	815 st	835 (1)	770 st	770 (0)	757 st	
$\rho_{\text{s}}\text{CH}_3$	755 st		719 st		730 Sch	
$\nu_{\text{as}}\text{M}'\text{C}_3$	595 st	606 (3)	530 st	533 (6)	473 st	475 (3)
$\nu_{\text{s}}\text{M}'\text{C}_3$	562 m	574 (9)	507 st	513 (10)	455 m	459 (7)
$\nu_{\text{as}}\text{M}'_2\text{Se}$	285 st		240 st	238 (2)	208 st	209 (2)
$\nu_{\text{s}}\text{M}'_2\text{Se}$	270 st	270 (6)	225 st	228 (10)	193 st	194 (4)
$\delta\text{M}'\text{C}_3$	210 Sch	209 (2)	159 s	155 (5)	147 Sch	149 (3)
$\delta\text{M}'\text{C}_3$	184 st	186 (3)	152 st	148 (6)	137 m	136 (4)
$\delta\text{M}'\text{C}_3$	165 s	155 (3)	141 st	142 (6)	120 st	124 (5)
$\delta\text{M}'\text{C}_3$	146 s	141 (2)	122 Sch	125 (5)	115 st	119 (5)
$\delta\text{M}'_2\text{Se}$	80 s	82 (1)	67 s	70 (2)	61 s	54 (3)

^{a)} Perkin-Elmer Infrarot-Spektrophotometer 457 und Polytec FIR 30 Fourier-Spektrometer, 0,1 mm Schichtdicke in Substanz. — ^{b)} Raman-Spektrophotometer Cary 82, in Substanz. — ^{c)} Argon-Laser, Coherent Radiation, 514,5 nm. — ^{d)} Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647,1 nm.

Eine vollständige Zuordnung der Schwingungsbanden ist dagegen von einigen ringförmigen Organostannylseleniden bekannt⁷⁾. Die von uns bei der vollständigen infrarot- und ramanspektroskopischen Vermessung von **1–3** gefundenen Frequenzwerte sind in Tab. 1 zugeordnet. Betrachtet man bei der Zuordnung der Metall-Selen-Banden die Trimethylmetallgruppen vereinfachend als eine schwingende Einheit und geht von der berechtigten Annahme aus, daß der Winkel $\text{M}'\text{—Se—M}'$ kleiner ist als 180° , so kann man die Verbindungen **1–3** zur Symmetrieklasse C_{2v} zugehörig rechnen. Außer den Schwingungen der Trimethylmetallgruppen sind nach diesem

⁵⁾ H. Kriegsmann, H. Hoffmann und H. Geissler, Z. Anorg. Allg. Chem. **341**, 24 (1965).

⁶⁾ H. Schumann und M. Schmidt, J. Organomet. Chem. **3**, 485 (1965).

⁷⁾ H. Kriegsmann, H. Hoffmann und H. Geissler, Z. Anorg. Allg. Chem. **359**, 58 (1968).

Modell somit nur noch 3 Schwingungen zu erwarten, nämlich eine antisymmetrische Valenzschwingung (B_1), eine symmetrische Valenzschwingung (A_1) und eine symmetrische Deformationsschwingung (A_1). Die, wie bereits erwähnt, von anderer Seite für **2** gefundenen Bandenlagen und getroffenen Zuordnungen⁵⁾ konnten wir voll bestätigen. Die Zuordnung der im Bereich von $4000-500\text{ cm}^{-1}$ auftretenden Schwingungen der Trimethylgermyl- bzw. Trimethylplumbylgruppen von **1** und **3** erfolgte an Hand der Ergebnisse früherer Arbeiten^{3,8,9)}, die der langwelligen $M'C_3$ -Deformationsfrequenzen im Vergleich mit den Spektren von **2** sowie von Trimethylgermyl- und Trimethylplumbylsulfiden¹⁰⁾, -telluriden¹¹⁾, -phosphinen¹²⁾, -arsinen¹³⁾, -stibinen¹³⁾ und -bismutinen¹³⁾ sowie Bis(trimethylsilyl)chalkogeniden¹⁴⁾. Eine genaue Zuordnung dieser Deformationsbanden erscheint uns ohne kontrollierende Kraftkonstantenberechnungen als zu gewagt.

Komplexe

Die in dieser Arbeit untersuchten Bis(trimethylelement-IVb)selenid-pentacarbonylmetallkomplexe unterscheiden sich von den kürzlich beschriebenen Bis(trimethylelement-IVb)sulfid-pentacarbonylmetallkomplexen²⁾ lediglich durch Ersatz des basischen Zentrums Schwefel durch Selen. Bezüglich Symmetrie und Zuordnung der Infrarot- und Raman-Banden gilt demgemäß das gleiche wie bei den beschriebenen Schwefelderivaten. Die in Tab. 2 aufgeführten Frequenzwerte der CO-Valenzschwingungsbereich (st = stark, m = mittel, Sch = Schulter, s = schwach; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Verbindung	IR ν CO($A_1^{(2)}$) RE	B_1	E^g				$A_1^{(1)}$
(CO) ₅ CrSe[Ge(CH ₃) ₃] ₂	7 2065 m c) 2063 (6)	1978 s 1979 (10)	1940 st 1945 (1)	1934 st 1933 (2)	1921 m 1925 (1)	1896 Sch 1897 (10)	
(CO) ₅ MoSe[Ge(CH ₃) ₃] ₂	8 2074 s c) 2073 (4)	1974 s 1985 (9)	1947 st 1952 (1)	1941 st 1945 (1)	1922 m 1932 (1)	1905 Sch 1896 (5)	
(CO) ₅ WSe[Ge(CH ₃) ₃] ₂	9 2072 s c) 2070 (10)	1976 s 1975 (10)	1937 st 1947(3)	1932 st 1928 (4)	1919 m 1917 (1)	1895 Sch 1891 (10)	
(CO) ₅ CrSe[Sn(CH ₃) ₃] ₂	10 2064 s c) 2067 (10)	1979 s 1972 (10)	1939 st 1945 (4)	1932 st 1925 (5)	1920 st 1918 (1)	1896 Sch 1885 (10)	
(CO) ₅ MoSe[Sn(CH ₃) ₃] ₂	11 2072 s c) 2069 (6)	1984 Sch 1983 (10)	1944 st 1948 (1)	1938 st 1930 (0)	1919 m 1922 (2)	1895 Sch 1890 (6)	
(CO) ₅ WSe[Sn(CH ₃) ₃] ₂	12 2068 s c) 2067 (8)	1973 s 1974 (10)	1935 st 1940 (1)	1928 st 1924 (1)	1917 m 1918 (3)	1892 Sch 1883 (8)	
(CO) ₅ CrSe[Pb(CH ₃) ₃] ₂	13 2057 m d) 2053 (4)	1973 m 1964 (10)	1933 st 1934 (1)	1925 st 1921 (1)	1914 st 1905 (0)	1892 Sch 1888 (9)	
(CO) ₅ MoSe[Pb(CH ₃) ₃] ₂	14 2065 s c) 2065 (4)	1979 s 1979 (8)	1939 st 1949 (0)	1932 st 1925 (1)	1916 m 1908 (1)	1892 Sch 1882 (7)	
(CO) ₅ WSe[Pb(CH ₃) ₃] ₂	15 2065 m c) 2064 (4)	1971 s 1981 (4)	1931 st 1935 (1)	1922 st 1915 (0)	1911 m 1902 (1)	1887 Sch 1890 (5)	

a) Perkin-Elmer Infrarot-Spektrophotometer 457, verd. Lösungen in Pentan.

b) Raman-Spektrophotometer Cary 82, in Substanz.

c) Argon-Laser, Coherent Radiation, 514,5 nm.

d) Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647,1 nm.

e) Siehe unter 1. c. 2).

8) H. Schumann, I. Schumann-Ruidisch und S. Ronecker, Z. Naturforsch. **25B**, 565 (1970).

9) E. Amberger und R. Hönigschmidt-Grossich, Chem. Ber. **98**, 3795 (1965).

10) R. Mohtachemi, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1973.

11) H. Schumann und R. Mohtachemi, in Vorbereitung.

12) H. Schumann, P. Schwabe und O. Stelzer, Chem. Ber. **102**, 2900 (1969).

13) H. Bläß, Dissertation, Univ. Würzburg 1969.

14) H. Brüger, U. Goetze und W. Sawodny, Spectrochim. Acta **24A**, 2003 (1968).

gungen entsprechen demgemäß in ihrer Lage und Intensität nahezu völlig den Banden der homologen Organometallsulfid-Komplexe. Diese praktisch vernachlässigbaren Unterschiede, die keine Rückschlüsse auf unterschiedliche Basizitätseigenschaften der metallorganischen Liganden erlauben, sind bei analogen Organometallphosphin-Komplexen bereits beobachtet worden¹⁵⁾.

Tab. 3a. IR-Absorptionen im Bereich 1300—50 cm⁻¹ a) und Raman-Emissionen im Bereich 1300—30 cm⁻¹ b) der Komplexe 7—9 (st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Zuordnung	7 IR	RE	8 IR	RE	9 IR	RE
$\delta_s\text{CH}_3$	1250 s	1250 (2)	1246 Sch	1259 (1)	1250 s	1255 (2)
$\delta_s\text{CH}_3$	1241 s	1220 (1)	1234 s	1248 (1)	1237 s	1245 (1)
$\rho_{as}\text{GeCH}_3$	818 st		814 st		819 st	
$\rho_s\text{GeCH}_3$	765 s		710 Sch		760 Sch	
$\delta\text{M}(\text{CO})_5$	666 st	678 (4)	663 s			
$\delta\text{M}(\text{CO})_5$	653 st		650 m			
$\nu_{as}\text{GeC}_3$	609 st	616 (5)	605 st	617 (4)	610 st	617 (6)
$\delta\text{M}(\text{CO})_5$					598 st	598 (10)
$\delta\text{M}(\text{CO})_5$					583 st	
$\nu_s\text{GeC}_3$	566 m	576 (10)	546 m	576 (6)	567 m	575 (10)
$\delta\text{M}(\text{CO})_5$	553 s		534 st		548 s	
νMC_5		493 (6)	470 m	469 (4)	473 s	482 (6)
νMC_5	448 st	462 (1)	448 s	438 (2)	433 s	437 (10)
νMC_5	413 s	410 (2)	390 s	398 (4)	409 s	414 (2)
νMC_5		398 (10)	370 st		379 st	382 (1)
$\nu_{as}\text{Ge}_2\text{Se}$	297 s	298 (1)	283 s	286 (1)	298 s	
$\nu_s\text{Ge}_2\text{Se}$	262 st	263 (2)	263 st	265 (3)	262 s	262 (5)
	239 m				240 m	
δGeC_3	210 m	209 (2)		212 (2)	213 m	216 (1)
und	196 st	198 (2)		202 (3)	202 m	199 (4)
δMC_5	183 m	182 (2)	186 m	174 (2)	177 st	180 (3)
	168 s	156 (5)	160 Sch	152 (3)	160 st	166 (7)
	133 st	132 (2)		143 (3)	134 st	142 (3)
	124 Sch	120 (7)	129 m		110 s	112 (10)
	109 st	104 (10)	98 m	101 (10)	100 s	98 (9)
$\delta\text{Ge}_2\text{Se}$	80 st	88 (6)	82 m	82 (3)	75 s	77 (9)

a) Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrophotometer 457 und Polytec Fourierspektrometer FIR 30 in Nujol zwischen CsBr bzw. Polyäthylenküvetten (0.1 mm Schichtdicke).

b) Raman-Spektrophotometer Cary 82, Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647.1 nm, in Substanz.

Während die CO-Valenzschwingungsbanden aus Vergleichsgründen in verdünnter Pentanlösung aufgenommen wurden, eignen sich Nujolsuspensionen der Komplexe 7—15 weitaus besser zur Registrierung aller restlichen Banden im IR-Spektrum. Die Raman-Spektren konnten dagegen in Substanz vermessen werden. In Tab. 3 sind im Bereich zwischen 1300 und 50 cm⁻¹ die vollständigen Schwingungsspektren der unter-

¹⁵⁾ H. Schumann, O. Stelzer, J. Kuhlmeier und U. Niederreuther, Chem. Ber. **104**, 993 (1971).

Tab. 3b. IR-Absorptionen im Bereich 1300–50 cm⁻¹^{a)} und Raman-Emissionen im Bereich 1300–30 cm⁻¹^{b)} der Komplexe **10**–**12** (st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Zuordnung	10 IR	RE	11 IR	RE	12 IR	RE
$\delta_s\text{CH}_3$	1202 s	1205 (4)	1195 s	1199 (2)	1198 s	1206 (2)
$\delta_s\text{CH}_3$	1188 s	1198 (3)	1184 s	1191 (2)	1190 s	1200 (2)
$\rho_{as}\text{SnCH}_3$	767 st		770 st		768 st	
$\rho_s\text{SnCH}_3$	725 Sch		720 Sch			
$\delta\text{M}(\text{CO})_5$	667 st		664 s			
$\delta\text{M}(\text{CO})_5$	651 st		650 s			
$\delta\text{M}(\text{CO})_5$			604 m		598 st	
$\delta\text{M}(\text{CO})_5$	552 s		534 st		583 st	
$\nu_{as}\text{SnC}_3$	535 st	541 (8)	532 st	535 (3)	537 st	544 (4)
$\nu_s\text{SnC}_3$	508 m	517 (10)	508 m	510 (6)	510 m	517 (6)
νMC_5		480 (5)	470 Sch	472 (2)	475 Sch	480 (3)
νMC_5	449 st	451 (0)	448 s	465 (2)	423 s	437 (5)
νMC_5	413 s	412 (1)	390 s	392 (1)	409 s	412 (1)
νMC_5			368 st		375 st	
$\nu_{as}\text{Sn}_2\text{Se}$	230 st	232 (1)	229 st	232 (1)	228 st	230 (1)
$\nu_s\text{Sn}_2\text{Se}$	210 st	221 (6)	219 st	217 (2)	220 st	224 (2)
δSnC_3					186 m	
und	161 m	166 (7)	156 m	158 (4)	160 Sch	164 (3)
	150 m	144 (4)	149 m	152 (2)	150 m	151 (2)
δMC_5		125 (7)	134 m	141 (3)	146 Sch	141 (2)
				121 (3)		120 (3)
	107 m	106 (10)	97 s	104 (7)		110 (9)
					92 m	93 (5)
$\delta\text{Sn}_2\text{Se}$	57 s	65 (6)	64 s	66 (3)	61 s	66 (4)

^{a)} Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrophotometer 457 und Polytec Fourierspektrometer FIR 30 in Nujol zwischen CsBr bzw. Polyäthylenküvetten (0.1 mm Schichtdicke).

^{b)} Raman-Spektrophotometer Cary 82, Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647.1 nm, in Substanz.

suchten Komplexe angegeben. Auch hier zeigt es sich, daß die Frequenzwerte $\nu_{as}\text{M}'_2\text{Se}$ (B_1), $\nu_s\text{M}'_2\text{Se}$ (A_1) und $\delta\text{M}'_2\text{Se}$ (A_1) der Germanium-, Zinn- und Blei-Selen-Bindungen beim Übergang zum Komplex $\nu_{as}\text{M}'_2\text{SeM}$ (A''), $\nu_s\text{M}'_2\text{SeM}$ (A') und $\delta\text{M}'_2\text{SeM}$ (A'') keine nennenswerten Verschiebungen erleiden. Die Zuordnung dieser Banden und der Valenzschwingungen $\nu\text{M}'\text{C}_3$ und νMC_5 sowie der Deformationsschwingungen $\delta\text{M}(\text{CO})_5$ ist problemlos, da sie in klar abgegrenzten Bereichen liegen und nahezu lagekonstant sind. Schwierigkeiten ergeben sich dagegen im Bereich unterhalb 200 cm⁻¹. Hier überlagern sich verschiedene MC_5 - und $\text{M}'\text{C}_3$ -Deformationsschwingungen, so daß eine spezifizierte Zuordnung nur sehr schlecht möglich ist. Während es nicht mehr gelingt, die Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Selen-Banden $\nu\text{M}-\text{SeM}'_2$ (A') und $\delta\text{M}-\text{SeM}'_2$ (A') zu lokalisieren, können nur noch die wiederum klar abgegrenzt auftretenden Banden für $\delta\text{M}'_2\text{Se}$ zugeordnet werden.

Tab. 3c. IR-Absorptionen im Bereich 1300–50 cm⁻¹ a) und Raman-Emissionen im Bereich 1300–30 cm⁻¹ b) der Komplexe **13**–**15** (st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Zuordnung	13		14		15	
	IR	RE	IR	RE	IR	RE
$\delta_s\text{CH}_3$	1165 m	1168 (4)	1161 s	1169 (1)	1167 st	1170 (2)
$\delta_s\text{CH}_3$	1150 s	1159 (3)	1152 s	1157 (1)	1150 s	1158 (2)
$\rho_{as}\text{PbCH}_3$	765 st		765 st		765 st	
$\rho_s\text{PbCH}_3$	725 Sch		720 Sch		721 Sch	
$\delta\text{M}(\text{CO})_5$	662 st		663 s			
$\delta\text{M}(\text{CO})_5$	650 st		650 s			
$\delta\text{M}(\text{CO})_5$			603 st		596 st	
$\delta\text{M}(\text{CO})_5$	550 s		533 s		582 st	
$\delta\text{M}(\text{CO})_5$					547 s	
$\nu_{as}\text{PbC}_3$	479 st	486 (10)	479 st	484 (4)	478 st	488 (4)
$\nu_s\text{PbC}_3$	453 st	461 (10)	457 m	464 (8)	455 m	468 (6)
νMC_5	449 Sch				431 Sch	437 (7)
νMC_5	414 s	410 (2)	391 s	407 (2)	410 s	421 (2)
νMC_5		395 (5)	368 st		375 st	
$\nu_{as}\text{Pb}_2\text{Se}$	200 st	207 (3)	198 st		228 st	232 (1)
$\nu_s\text{Pb}_2\text{Se}$		201 (2)		200 (6)	219 st	220 (5)
δPbC_3	157 Sch	159 (6)	150 m	152 (2)	159 Sch	163 (4)
und	145 m	143 (3)		145 (2)	149 m	144 (2)
	127 m	133 (3)	127 m	130 (4)		133 (4)
δMC_5					120 Sch	127 (4)
						102 (10)
	103 m	98 (10)	96 m	101 (6)	98 m	92 (9)
$\delta\text{Pb}_2\text{Se}$	51 m	52 (4)	59 s	53 (4)	52 s	53 (5)

a) Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrophotometer 457 und Polytec Fourierspektrometer FIR 30 in Nujol zwischen CsBr bzw. Polyäthylenküvetten (0.1 mm Schichtdicke).

b) Raman-Spektrophotometer Cary 82, Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647.1 nm, in Substanz.

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren der Liganden **1**–**3** und der Komplexe **7**–**15** (Tab. 4) in Benzol zeigen entsprechend dem Vorliegen von nur einer Protonensorte übereinstimmend ein Singulett-Hauptsignal. Bei allen Zinn- und Blei-Verbindungen ist dieses Hauptsignal von Satelliten-Signalen umgeben, die durch die Kopplung $J(^1\text{HC}^{117/119}\text{Sn})$ bzw. $J(^1\text{HC}^{207}\text{Pb})$ hervorgerufen werden. Daneben wurde erstmals eine über drei Bindungen hinweggehende Kopplung zwischen Protonen und dem in 7.58% natürlicher Häufigkeit vorkommenden Isotop ⁷⁷Se bei metallorganischen Seleniden beobachtet. Dies war im Falle der Verbindungen **1** und **7**–**12** möglich. Die Zunahme der Kopplungskonstanten $J(^1\text{HCGe}^{77}\text{Se})$ innerhalb der vollständigen Reihe der Germyl-Selen-Verbindungen, beim Übergang vom freien Liganden **1** (3 Hz) zu den Komplexen **7** (3.8 Hz), **8** (3.9 Hz) und **9** (4.2 Hz) läßt auf eine Zunahme des s-Charakters der Ge–Se-Bindung schließen. Daraus geht hervor, daß das in den Komplexen **7**–**9** am Selen verbleibende freie Elektronenpaar kein reines s-Elektronenpaar darstellt. Da andererseits aber eine sp²-Hybridisierung des Selen auf Grund der Schwin-

Tab. 4. Chemische Verschiebungen der ^1H -NMR-Signale der Liganden **1**–**3** sowie der Komplexe **7**–**15** (δ -Werte in Hz) in konzentrierten Lösungen in Benzol, Benzol als interner Standard, und Kopplungskonstanten in Hz [Varian DB 60 (60 MHz)]

	δ	$J(^1\text{HC}^{117}\text{Sn})$	$J(^1\text{HC}^{119}\text{Sn})$	$J(^1\text{HC}^{207}\text{Pb})$	$J(^1\text{HCM}^{77}\text{Se})$	$\frac{\Delta J}{J_L}$
1	+397.3				3.0	
2	+407.6	53.1	55.5			
3	+362.0			62.0		
7	+403.0				3.8	0.267
8	+403.6				3.9	0.300
9	+403.8				4.2	0.400
10	+409.3	52.8	55.4		2.3	
11	+408.6	52.8	55.1		2.3	
12	+409.2	52.8	55.0		2.4	
13	+363.1			59.4		
14	+363.5			60.0		
15	+363.3			59.5		

gungsspektren mit Sicherheit auszuschließen ist, muß demzufolge das Selen in diesen Komplexen sp^3 -hybridisiert sein. Wird die Größe $\frac{\Delta J}{J_L}^{16)} = \frac{J_{\text{Komplex}} - J_{\text{Ligand}}}{J_{\text{Ligand}}}$ als Kriterium für die relative Änderung des s-Charakters der Se–Ge-Bindung herangezogen, so sieht man, daß diese Werte in etwa der gleichen Größenordnung liegen, wie die Werte beim Übergang vom freien Tris(trimethylgermyl)phosphin zu den entsprechenden Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Komplexen¹⁵⁾. Die Kopplungskonstanten $J(^1\text{HCSn}^{77}\text{Se})$ sollten erfahrungsgemäß kleiner sein als die soeben betrachteten Kopplungen über Germanium hinweg. In Übereinstimmung damit stehen die Werte für **10** (2.34 Hz), **11** (2.30 Hz) und **12** (2.35 Hz), während es bereits schon nicht mehr gelingt, diese Kopplung im Spektrum des freien Liganden **2** aufzufinden. Die demzufolge noch kleineren Kopplungskonstanten $J(^1\text{HCPb}^{77}\text{Se})$ konnten weder für **3** noch für die zugehörigen Komplexe **13**–**15** aufgefunden werden.

Unser Dank gilt der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für kostenlose Überlassung von Hexacarbonylmolybdän, sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Senator für Wirtschaft des Landes Berlin* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Bis(trimethylplumbyl)selenid (3): 11.5 g (40 mmol) Trimethylbleichlorid und 2.5 g (20 mmol) wasserfreies Natriumselenid werden in 150 ml absol. Benzol aufgeschlämmt und in Argonatmosphäre unter starkem Rühren 5 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird die gelbe Lösung über eine G3-Umkehrfritte vom gebildeten Natriumchlorid abgetrennt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das zurückbleibende gelbe Öl in Pentan aufgenommen. Nach nochmaliger Filtration kristallisieren bei -30°C aus der klaren Pentanlösung farblose Kristalle, die nach Absaugen durch eine gekühlte Umkehrfritte oberhalb 0°C zu einer farblosen Flüssigkeit

¹⁶⁾ H. Schumann, O. Stelzer, U. Niederreuther und L. Rösch, Chem. Ber. **103**, 1383 (1970).

schmelzen. Eine Destillation der Verbindung ist nicht ratsam, da sich beim Siedepunkt von 52°C/0.25 Torr ein großer Teil zersetzt. Ausb. 7.6 g (65%).

$C_6H_{18}Pb_2Se$ (583.6) Ber. C 12.34 H 3.10

Gef. C 12.57 H 3.17 Mol.-Masse 612 (Kryoskop. in Benzol)

Darstellung der Komplexe 7–15: Alle Reaktionen wurden unter sorgfältig von O_2 und H_2O befreitem Argon durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Zersetzungspunkte der dargestellten Verbindungen sind aus Tab. 5, deren Analysenwerte aus Tab. 6 zu entnehmen. Zur Darstellung wurde eine Lösung der Übergangsmetallcarbonyle in 100 ml Tetrahydrofuran in einer Bestrahlungsapparatur unter magnetischem Rühren mit UV-Licht (Quarzlampe Q

Tab. 5. Darstellung der Komplexe 7–15

Ligand g (mmol)	M(CO) ₆ g (mmol)	Reakt.- Zeit (h)	Reaktionsprodukt	Ausb. g (%)	Zers.-P.
3.1 (10) 1	2.2 (10) Cr	12	(CO) ₅ CrSe[Ge(CH ₃) ₃] ₂ 7	1.5 (30)	90°C
3.1 (10) 1	2.6 (10) Mo	12	(CO) ₅ MoSe[Ge(CH ₃) ₃] ₂ 8	1.3 (24)	95°C
1.6 (5) 1	1.7 (5) W	24	(CO) ₅ WSe[Ge(CH ₃) ₃] ₂ 9	1.1 (35)	108°C
2.0 (5) 2	1.1 (5) Cr	12	(CO) ₅ CrSe[Sn(CH ₃) ₃] ₂ 10	2.0 (67)	82°C
4.0 (10) 2	2.6 (10) Mo	12	(CO) ₅ MoSe[Sn(CH ₃) ₃] ₂ 11	2.0 (31)	95°C
4.0 (10) 2	3.5 (10) W	5	(CO) ₅ WSe[Sn(CH ₃) ₃] ₂ 12	2.5 (34)	105°C
5.8 (10) 3	2.2 (10) Cr	28	(CO) ₅ CrSe[Pb(CH ₃) ₃] ₂ 13	2.4 (31)	95°C
5.8 (10) 3	2.6 (10) Mo	28	(CO) ₅ MoSe[Pb(CH ₃) ₃] ₂ 14	1.6 (19)	97°C
5.8 (10) 3	3.5 (10) W	28	(CO) ₅ WSe[Pb(CH ₃) ₃] ₂ 15	2.4 (26)	105°C

Tab. 6. Analysenwerte der Komplexe 7–15

Komplex	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen	
		C	H
7 <i>Bis(trimethylgermyl)selenid-</i> -pentacarbonylchrom(0)	$C_{11}H_{18}CrGe_2O_5Se$ (506.4)	Ber. 26.08	3.58
		Gef. 25.85	3.58
8 -pentacarbonylmolybdän(0)	$C_{11}H_{18}Ge_2MoO_5Se$ (550.4)	Ber. 24.00	3.29
		Gef. 23.20	3.10
9 -pentacarbonylwolfram(0)	$C_{11}H_{18}Ge_2O_5SeW$ (638.3)	Ber. 20.69	2.84
		Gef. 20.04	3.20
10 <i>Bis(trimethylstannyl)selenid-</i> -pentacarbonylchrom(0)	$C_{11}H_{18}CrO_5SeSn_2$ (598.6)	Ber. 22.07	3.03
		Gef. 22.20	3.10
11 -pentacarbonylmolybdän(0)	$C_{11}H_{18}MoO_5SeSn_2$ (642.6)	Ber. 20.56	2.82
		Gef. 20.50	2.80
12 -pentacarbonylwolfram(0)	$C_{11}H_{18}O_5SeSn_2W$ (730.5)	Ber. 18.08	2.48
		Gef. 18.03	2.11
13 <i>Bis(trimethylplumbyl)selenid-</i> -pentacarbonylchrom(0)	$C_{11}H_{18}CrO_5Pb_2Se$ (775.7)	Ber. 17.03	2.33
		Gef. 17.07	2.29
14 -pentacarbonylmolybdän(0)	$C_{11}H_{18}MoO_5Pb_2Se$ (819.6)	Ber. 16.12	2.21
		Gef. 16.50	2.59
15 -pentacarbonylwolfram(0)	$C_{11}H_{18}O_5Pb_2SeW$ (907.6)	Ber. 14.55	1.99
		Gef. 14.49	1.99

150 Hanau) bei Raumtemp. bestrahlt. Der Ablauf der Umsetzungen wurde an Hand der abgespaltenen Mengen an Kohlenmonoxid, welches in einem mit Wasser gefüllten Gasometer mit vorgeschaltetem Trockenrohr (P_4O_{10}) aufgefangen wurde, verfolgt. Nach Abspaltung der berechneten Menge Kohlenmonoxid wurde die Lösung des Pentacarbonylmetall-THF-Komplexes (**4–6**) in einen mit schwarzem Papier ummantelten 250-ml-Dreihalskolben übergeführt und unter Rühren die angegebene Menge **1, 2** bzw. **3**, gelöst in jeweils 50 ml Tetrahydrofuran, zugetropft und anschließend die angegebene Zeit bei 0°C gerührt. Daraufhin entfernte man das Lösungsmittel i. Vak. (-20 bis $0^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) und kristallisierte mehrmals aus Pentan um (Auflösen bei Raumtemp., Ausfällen bei -78°C). Alle Versuche, Molekulargewichtsbestimmungen (kryoskopisch in Benzol) durchzuführen, schlugen fehl. Die Komplexe beginnen bereits nach kurzer Zeit in verdünnter benzolischer Lösung zu zerfallen, so daß keine befriedigenden Werte erhalten werden konnten.

[24/73]