

Selen- und Tellur-verbrückte Carbonylkomplexe des Mangans und Rheniums

Volker Küllmer und Heinrich Vahrenkamp*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

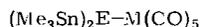
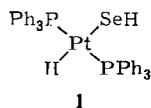
Eingegangen am 20. April 1976

Die Umsetzungen von $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ und $(\text{CO})_5\text{ReCl}$ mit $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{E}$ ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$) liefern die funktionellen Zweikernkomplexe $[(\text{CO})_4\text{M}-\text{E}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ (**7**, **9**) ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$). Von diesen lassen sich die Selenverbindungen durch Erhitzen in die Tetrameren $[(\text{CO})_3\text{M}-\text{Se}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_4$ (**8**) überführen. Umsetzung mit HCl führt zu Komplexen des Typs $[(\text{CO})_4\text{M}-\text{EH}]_2$ (**10**, **11**).

Selenium- and Tellurium-bridged Carbonyl Complexes of Manganese and Rhenium

$(\text{CO})_5\text{MnBr}$ and $(\text{CO})_5\text{ReCl}$ react with $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{E}$ ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$) to yield the functional dinuclear complexes $[(\text{CO})_4\text{M}-\text{E}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ (**7**, **9**) ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$). Of these the selenium compounds can be converted into the tetramers $[(\text{CO})_3\text{M}-\text{Se}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_4$ (**8**) by heating. Reaction with HCl yields complexes of the type $[(\text{CO})_4\text{M}-\text{EH}]_2$ (**10**, **11**).

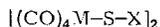
Während die Chemie schwefelhaltiger Übergangsmetallkomplexe ausführlich untersucht ist¹⁻³⁾, gibt es vergleichsweise wenige entsprechende Selen- und Tellurverbindungen^{1,4,5)}. Dies gilt speziell auch für die Carbonylkomplexe des Mangans und Rheniums, von denen nur einige Selenderivate⁶⁻⁸⁾ und nur eine Tellurverbindung⁹⁾ des Typs $[(\text{CO})_4\text{M}-\text{ER}]_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$) beschrieben sind. Und von den uns interessierenden Komplexen mit funktionellen Gruppen am Donoratom, die Weiterreaktionen



2

$\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$

$\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$

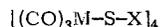


a:

$\text{M} = \text{Mn}$

3: $\text{X} = \text{SnMe}_3$

4: $\text{X} = \text{H}$



b:

$\text{M} = \text{Re}$

5: $\text{X} = \text{SnMe}_3$

6: $\text{X} = \text{H}$

¹⁾ E. W. Abel und B. C. Crosse, *Organomet. Chem. Rev.* **2**, 443 (1967).

²⁾ B. R. Penfold, *Perspect. Struct. Chem.* **2**, 71 (1968).

³⁾ H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **87**, 363 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 322 (1975).

⁴⁾ Vgl. P. Rosenbuch und N. Welcman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1963.

⁵⁾ Vgl. M. Sato und T. Yoshida, *J. Organomet. Chem.* **51**, 231 (1973).

⁶⁾ E. W. Abel, B. C. Crosse und G. V. Hutson, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 2014.

⁷⁾ E. W. Abel, A. M. Atkins, B. C. Crosse und G. V. Hutson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 687.

⁸⁾ C. J. Marsden und G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **40**, 175 (1972).

⁹⁾ W. Hieber und Th. Kruck, *Chem. Ber.* **95**, 2027 (1962).

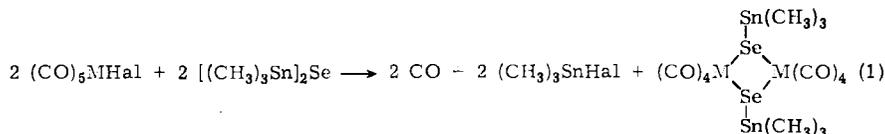
solcher Komplexe erlauben, sind in der Literatur nur die Se–H-Verbindung **1**¹⁰⁾ und eine Verbindungsreihe **2**¹¹⁾ mit Se–Sn- und Te–Sn-Bindungen bekannt.

Uns^{12,13)} gelang die Synthese dimerer und tetramerer Trimethylzinn-sulfid-Komplexe des Mangans und Rheniums **3** und **5** und ihre Umwandlung in die entsprechenden S–H-Verbindungen **4** und **6** mit HCl.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Darstellung und Umwandlung entsprechender Komplexe mit Selen- und Tellur-Liganden.

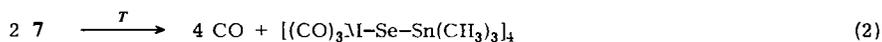
Trimethylzinn-Verbindungen

Die bei der Gewinnung der Zinn-Schwefel-Verbindungen **3** und **5** gemachten Erfahrungen¹³⁾ ließen sich ohne wesentliche Modifikationen auf die entsprechenden selenhaltigen Komplexe übertragen. Gemäß Gl. (1) und (2) fielen die Mangan-Selen-Komplexe **7a** und **8a** und die Rhenium-Selen-Komplexe **7b** und **8b** in guten Ausbeuten an.



7a: M = Mn

b: M = Re



8a: M = Mn

b: M = Re

Die Komplexe **7** und **8** sind gelbe bis braunrote kristalline Festkörper. Die gegenüber Bis(trimethylzinn)sulfid deutlich erhöhte Luftempfindlichkeit des Bis(trimethylzinn)selenids zeigt sich in **7** und **8** im festen Zustand nicht. In Lösung sind sie dagegen wie die entsprechenden Schwefelverbindungen oxidationsempfindlich. Die Dimeren **7** sind mäßig gut löslich, die Tetrameren **8** schwerlöslich in polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln.

Schwieriger gestalten sich die Umsetzungen der Pentacarbonylmangan- und -rheniumhalogenide mit Bis(trimethylzinn)tellurid. Nur die Manganverbindung **9a** ließ sich in reiner Form analog zu Gl. (1) in geringer Ausbeute isolieren. Die Rheniumverbindung **9b** konnte nur in sehr kleiner Menge an Hand spektroskopischer Daten wahrscheinlich

¹⁰⁾ D. Morelli, A. Segre, R. Ugo, G. La Monica, S. Cenini, F. Conti und F. Bonati, Chem. Commun. **1967**, 524.

¹¹⁾ H. Schumann und R. Weis, Angew. Chem. **82**, 256 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 246 (1970); H. Schumann, R. Mohtachemi, H. J. Kroth und U. Frank, Chem. Ber. **106**, 1555 (1973).

¹²⁾ H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **103**, 3580 (1970).

¹³⁾ V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **109**, 1560 (1976).

gemacht werden. Als Hauptprodukte fielen schwerlösliche Substanzen mit höherem Übergangsmetallgehalt an, die wir einer Weiterreaktion von **9a** und **b** an der reaktiven Zinn-Tellur-Bindung zuschreiben¹⁴⁾.



Das rotgoldfarbene **9a** ist im festen Zustand luftstabil. Seine Löslichkeit entspricht der von **7a**. Die thermische Umwandlung von **9a** in ein zu **8a** analoges Tetrameres gelang nicht. Erhitzen in *n*-Hexan wie bei der Gewinnung von **5** und **8** ließ den Komplex **9a** unverändert. Erhöhung der Temperatur durch Kochen in Toluol führte zur Zersetzung. Es ist anzunehmen, daß die Basizität des Tellurs nicht mehr zur Verbrückung von drei Metallatomen ausreicht.

Die IR- und NMR-Spektren der neuen Komplexe **7–9** (siehe Tab. 1 und 2) liegen im Erwartungsbereich und sind denjenigen der Schwefelverbindungen **3** und **5** sehr ähnlich. Dies belegt die strukturelle Verwandtschaft der entsprechenden Schwefel-, Selen- und Tellurkomplexe.

Tab. 1. IR-Spektren der Komplexe **7–9** im CO-Valenzschwingungsbereich (in Cyclohexan)

Komplex	$\nu(\text{CO})$ in cm^{-1}						
7a	2080 ss	2060 m	2004 sst	1996 m	1988 m	1976 m	1954 sst
b	2095 ss	2082 m	2000 sst	1995 m	1983 m	1972 st	1944 sst
9a		2048 m	1996 sst	1989 st		1968 s	1954 st
b		2075 m	1999 sst	1992 m	1987 m	1974 m	1949 st
8a	2000 st	1928 st					
b	2012 st	1921 st					

Tab. 2. NMR-Signale der Komplexe **7–9** (CHCl_3 , i. TMS)

Komplex	$\delta(\text{SnCH}_3)$ in ppm	Komplex	$\delta(\text{SnCH}_3)$ in ppm
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{Se}$	0.47	$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{Te}$	0.60
7a	0.55	9a	0.67
b	0.60	b	0.66
8a	0.78		
b	0.80		

SeH- und TeH-Verbindungen

Die Umsetzung der Trimethylzinn-Verbindungen **7a**, **b** und **9a** mit HCl in Ether verlief wie bei den entsprechenden schwefelhaltigen Komplexen **3** unter Abspaltung von Trimethylzinnchlorid¹³⁾ und ergab die Hydroseleno-Komplexe **10a** und **b** sowie den Hydrotelluro-Komplex **11a**. Die neuen Komplexe sind im festen Zustand luftempfindlich. Die im Vergleich zu S–H erhöhte Empfindlichkeit der Se–H- und Te–H-

¹⁴⁾ Gezielte Umsetzungen der Komplexe **3** und **7** an der S–Sn- bzw. Se–Sn-Bindung mit $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ bzw. $(\text{CO})_5\text{ReCl}$ sind in einigen Fällen möglich: V. Küllmer und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.

Bindungen zeigt sich in der geringeren Ausbeute dieser Komplexe und in ihrer geringeren thermischen Stabilität. So zersetzen sich **10a** und **b** in Lösung bei 60–70°C, während **11a** schon bei Raumtemperatur nicht lagerfähig ist. In basischen Lösungsmitteln wie THF tritt rasche Zersetzung ein.



Tetramere Komplexe mit SeH-Gruppen im Cubangerüst konnten aus **8a** und **b** mit HCl nicht gewonnen werden. Bei stöchiometrischer Umsetzung wurden nicht alle Trimethylzinn-Gruppen abgespalten, und beim Erhitzen oder bei Verwendung eines großen HCl-Überschusses fand Zersetzung statt unter Entwicklung eines überriechenden Gases, wahrscheinlich H₂Se. Auch hier besteht die Möglichkeit, daß die Basizität des Selen in der SeH-Gruppe zur Verbrückung dreier Metallatome nicht mehr ausreicht, während sie dazu durch den induktiven Effekt der Trimethylzinn-Substituenten noch groß genug ist. Die Zahl der von uns isolierten Mehrkernkomplexe des Mangans und Rheniums mit S-, Se- und Te-Verbrückung entspricht diesem Trend der von S über Se nach Te abnehmenden Basizität.

Die IR- und NMR-Spektren der Komplexe **10** und **11** (vgl. Tab. 3) entsprechen wieder denen der schwefelhaltigen Komplexe **4**. Für **10a** und **b** belegen die Hochfeld-Signale im NMR-Spektrum und die Valenzschwingungen im IR-Spektrum das Vorhandensein der SeH-Gruppen. Bei **11a** sind die Te-H-Valenzschwingungsbanden von den starken $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen verdeckt, doch das enorm hochfeldverschobene NMR-Signal legt auch hier die Existenz der TeH-Gruppe nahe. Die starke Hochfeldverschiebung beim Übergang SH → SeH → TeH entspricht derjenigen der Hydride H₂X (X = S, Se, Te) oder HX (X = Cl, Br, I)¹⁵. Auch die beiden einzigen vergleichbaren Komplexe H(PPh₃)₂Pt-SH und H(PPh₃)₂Pt-SeH zeigen diesen Trend¹⁰.

Tab. 3. $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{SeH})$ -IR-Banden sowie ¹H-NMR-Signale der SeH- und TeH-Gruppen der Komplexe **10** und **11**

	$\nu(\text{CO})$ in cm^{-1} (in Cyclohexan)				$\nu(\text{SeH})$ in cm^{-1} (in KBr)			$\delta(\text{SeH}$ bzw. $\text{TeH})$ in ppm (CH ₂ Cl ₂)
10a	2064 m	2005 sst	1997 st	1974 sst	2285 s	2263 m	2223 st	-6.20
b	2085 m	2007 sst	1996 st	1964 sst	2280 s		2235 st	-4.13
11a	2054 st	2000 sst	1998 sst	1974 sst 1964 m				-12.80

Versuche, die Molekülmasse eines der neuen Komplexe zu bestimmen, blieben erfolglos. **10a** war für ein Massenspektrum nicht flüchtig genug, und dampfdruckosmometrische Bestimmungen scheiterten für **8a**, **9a** und **10a** an mangelnder Reproduzierbarkeit. Dies mag bedingt sein durch die Luftempfindlichkeit der Substanzen, findet aber auch

¹⁵ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, Bd. 1, S. 124, Pergamon Press, Oxford 1965.

unabhängig davon eine Parallele bei vielen anderen chalcogenverbrückten Mehrkernkomplexen des Mangans und Rheniums^{16,17}.

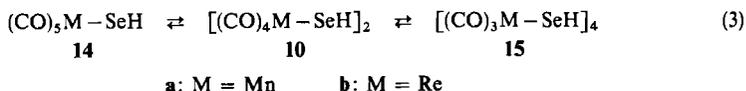
Zum indirekten Beweis für die Zusammensetzung der SH- und SeH-Komplexe **4** und **10** wurde daher ihre Umsetzung mit Diazomethan zu den SCH₃- und SeCH₃-Komplexen **12** und **13** vorgenommen, die bereits bekannt sind^{6,18,19}. Die Reaktionen verliefen glatt und eindeutig. Die Reaktivität der Ausgangskomplexe nach Maßgabe der N₂-Entwicklung bei den Umsetzungen war **4b** < **4a** < **10b** < **10a**.



Umwandlungen der SeH-Komplexe

Aus den IR-Spektren der dimeren SeH-Komplexe **10** im Se-H-Valenzschwingungsbereich (vgl. Tab. 3) geht hervor, daß sie wie die analogen SH-Komplexe **4**¹³ als Gemisch der *syn*- und *anti*-Isomeren vorliegen, wobei sich *syn* und *anti* auf die Stellung der H-Atome zum M₂S₂-Vierring beziehen. Während sich jedoch bei den SH-Komplexen die gegenseitige Umwandlung und Anreicherung der einzelnen Isomeren verwirklichen ließ, gelang dies hier nicht. In THF-Lösung war die Zersetzung schneller als eine mögliche Isomerisierung, und beim Aufbewahren oder Umkristallisieren der Verbindungen in Benzol trat keine Veränderung der relativen Intensitäten der ν(Se-H)-Banden ein.

Auch die gegenseitige Umwandlung der monomeren, dimeren und tetrameren Komplexe gemäß Gl. (3), die bei den SH-Komplexen möglich ist^{13,20}, gelang hier fast nicht.



Bei dem Versuch, die Tetrameren **15**, die aus den Trimethylzinn-Verbindungen **8** nicht zu erhalten waren, durch thermische CO-Abspaltung aus den Dimeren **10** zu erzeugen, wurden zwar schwerlösliche Produkte erhalten, deren IR-Spektren auf das Vorhandensein von M(CO)₃-Gruppen hindeuteten. Diese Produkte enthielten jedoch keine SeH-Gruppen mehr.

Die Umwandlung des Dimeren **10a** in das Monomere **14a** scheint dagegen erfolgreich verlaufen zu sein. Lösungen von **10a** in CCl₄ oder n-Hexan zeigten nach dreitägiger Behandlung mit einem CO-Druck von 250 at nur noch das IR-Spektrum einer (CO)₅Mn-Verbindung mit ν(CO)-Absorptionen bei 2110 (s), 2035 (sst), 2020 (sst) und 2000 (sst) cm⁻¹ (in n-Hexan), das wir **14a** zuschreiben. Das Spektrum entspricht dem des Komplexes (CO)₅Mn-SH¹³, zeigt aber im Gegensatz zu diesem und ähnlichen Komplexen²¹

¹⁶) M. Herberhold und G. Süß, Angew. Chem. **87**, 710 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 700 (1975).

¹⁷) C. R. Jenkins, J. Organomet. Chem. **15**, 441 (1968).

¹⁸) P. M. Treichel, J. A. Morris und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. **1963**, 720.

¹⁹) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **103**, 3563 (1970).

²⁰) V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **109**, 1569 (1976).

²¹) J. Grobe und R. Rau, Z. Anorg. Allg. Chem. **414**, 19 (1975).

eine Aufspaltung der E-Bande (2035 und 2020 cm^{-1}), wie sie auch bei $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{SC}_6\text{F}_5$ ²²⁾ beobachtet wird.

14a bleibt im Unterschied zu der SH-Verbindung in Lösung bei Raumtemperatur einige Zeit stabil. Das verdeutlicht die mit der geringeren Basizität des Selen einhergehende geringere Neigung zur Dimerisation, die auch beim Vergleich monomerer SR- und SeR-Komplexe des Eisens²³⁾ und Molybdäns²⁴⁾ zutage tritt. Eine Isolierung von **14a** in reiner Form war jedoch nicht möglich, und auch eine Rückverwandlung unter CO-Abspaltung zu **10a** trat nicht ein. Bei längerem Aufbewahren unter Normaldruck oder beim Abziehen des Lösungsmittels wurde nur Zersetzung beobachtet.

Der dimere Rheniumkomplex **10b** ließ sich wie die entsprechende Schwefelverbindung¹³⁾ durch CO unter Druck nicht in das monomere $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{SeH}$ umwandeln. Bei der TeH-Verbindung **11a** verhinderte die rasche Zersetzung in Lösung die CO-Druckuntersuchungen.

Die hier beschriebenen Komplexe mit E-Sn- und E-H-Bindungen (E = Se, Te) erweitern die Gruppe reaktiver chalcogenverbrückter Komplexe. Die Spaltungen der E-Sn-Bindungen mit HCl und die Umsetzungen der E-H-Verbindungen mit Diazomethan sollten nicht die einzigen Demonstrationen ihrer Reaktivität bleiben²⁵⁾.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und von der *Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft* unterstützt. Herrn Dr. H. Bachhuber von der Universität München danken wir für die massenspektrometrische Untersuchung.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitsmethoden waren dieselben wie in der vorhergehenden Arbeit¹³⁾. Die Ausgangsmaterialien $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{Se}$ ²⁶⁾ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{Te}$ ²⁷⁾ wurden nach Literaturvorschriften gewonnen.

Bis(μ -trimethylstannylseleno)-*bis*(tetracarbonylmangan) (**7a**): 3.64 g (13.2 mmol) $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ und 6.22 g (15.3 mmol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{Se}$ wurden in 20 ml 1,2-Dimethoxyethan 7 min auf 60°C erwärmt, wobei sich die Lösung unter CO-Entwicklung von orange nach braunrot verfärbte. Beim Abkühlen kristallisierten 4.89 g (91%) braunrotes **7a** vom Zers.-P. 195°C, die abfiltriert, mit 2 ml 1,2-Dimethoxyethan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wurden.

$(\text{C}_7\text{H}_9\text{MnO}_4\text{SeSn})_2$ (409.7)₂ Ber. C 20.52 H 2.20 Mn 13.41 Gef. C 20.45 H 2.12 Mn 13.42

Bis(μ -trimethylstannylseleno)-*bis*(tetracarbonylrhenium) (**7b**): 2.00 g (5.53 mmol) $(\text{CO})_5\text{ReCl}$ und 2.50 g (6.15 mmol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{Se}$ wurden in 20 ml 1,2-Dimethoxyethan 20 min auf 65°C erwärmt. Die Lösung verfärbte sich unter CO-Entwicklung von gelbgrün nach rot. Nach dem Abkühlen schieden sich 2.19 g (73%) gelbes **7b** vom Zers.-P. 165°C ab, die wie oben aufgearbeitet wurden.

$(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{ReSeSn})_2$ (541.0)₂ Ber. C 15.54 H 1.66 Re 34.42 Gef. C 15.61 H 1.74 Re 34.50

Tetrakis(μ_3 -trimethylstannylseleno)-*tetrakis*(tricarbonylmangan) (**8a**): 510 mg (0.62 mmol) **7a** wurden in 20 ml n-Hexan 2 h unter Rückfluß gekocht, wobei sich bereits ein Teil von **8a** ausschied.

²²⁾ A. G. Osborne und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1966, 1143.

²³⁾ E. D. Schermer und W. H. Baddley, J. Organomet. Chem. 27, 83 (1971).

²⁴⁾ E. W. Tillay, E. D. Schermer und W. H. Baddley, Inorg. Chem. 7, 1925 (1968).

²⁵⁾ Vgl. V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 237 (1977), nachstehend.

²⁶⁾ H. Kriegsmann, H. Hoffmann und H. Geissler, Z. Anorg. Allg. Chem. 341, 24 (1965).

²⁷⁾ H. C. E. McFarlane und W. McFarlane, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 2416.

Nach Abkühlen und Einengen auf 5 ml i. Vak. hinterblieben 450 mg (94%) dunkelrotes **8a** vom Zers.-P. 220°C, die abfiltriert, mit wenig n-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden. $(C_6H_9MnO_3SeSn)_4$ (381.7)₄ Ber. C 18.88 H 2.36 Mn 14.39 Gef. C 18.69 H 2.18 Mn 14.55

Tetrakis(μ₃-trimethylstannylseleno)-tetrakis(tricarbonylrhenium) (8b): Wie vorstehend aus 1.57 g (1.45 mmol) **7b** in 40 ml Toluol unter Rückfluß in 3½ h. Nach Einengen auf 10 ml und Zugabe von 2 ml n-Hexan schieden sich 850 mg (57%) beigefarbenes **8b** vom Zers.-P. 220°C aus, die wie oben aufgearbeitet wurden.

$(C_6H_9O_3ReSeSn)_4$ (513.0)₄ Ber. C 14.05 H 1.75 Re 36.30 Gef. C 14.87 H 1.54 Re 37.00

Bis(μ-trimethylstannytelluro)-bis(tetracarbonylmangan) (9a): Die Darstellung war erschwert durch die Abscheidung von Tellur (besonders in 1,2-Dimethoxyethan) und die Bildung unsauberer Produkte. Die beste Ausbeute gab die folgende Versuchsausführung: 962 mg (3.5 mmol) $(CO)_5MnBr$ und 2.00 g (4.4 mmol) $[(CH_3)_3Sn]_2Te$ in 10 ml Benzol wurden unter Rühren 10 min auf 60°C erwärmt. Danach wurde bei Raumtemp. 24 h stehengelassen und dann der braune Niederschlag, der **9a** zusammen mit viel Verunreinigungen enthielt, abfiltriert. Das Filtrat wurde auf 3 ml eingengt und langsam mit 3 ml n-Hexan versetzt. Dabei schieden sich 170 mg (11%) rotgoldfarbenes **9a** vom Zers.-P. 150°C aus, die abfiltriert, mit 1 ml Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden.

$(C_7H_9MnO_4SnTe)_2$ (458.3)₂ Ber. C 18.34 H 1.96 Mn 11.99 Gef. C 18.33 H 1.86 Mn 12.35

Versuch der Darstellung von 9b: Die Umsetzung von $(CO)_5ReCl$ mit $[(CH_3)_3Sn]_2Te$ verlief unter allen Bedingungen (Temp. 20–75°C, Lösungsmittel Benzol oder 1,2-Dimethoxyethan) unter Spaltung von mehr als einer Te–Sn-Bindung und Bildung uneinheitlicher Produkte mit hohem Rheniumgehalt. Die spektroskopische Identifizierung von **9b** geschah bei folgendem Versuch: 550 mg (1.52 mmol) $(CO)_5ReCl$ und 2.00 g (4.4 mmol) $[(CH_3)_3Sn]_2Te$ wurden in 10 ml 1,2-Dimethoxyethan 20 min bei 70°C gerührt. Nach eintägigem Stehenlassen bei Raumtemp. wurde vom dunkelgrauen Niederschlag abfiltriert, das Filtrat auf 3 ml eingengt und mit 1 ml n-Hexan versetzt, wobei 230 mg eines braunen Pulvers ausfielen, dessen analytische Zusammensetzung etwa der Formel $[(CO)_4Re–Te–Re(CO)_5]_2$ entspricht¹⁴⁾. Zum Filtrat wurden weitere 3 ml n-Hexan gegeben. Nach Abkühlen auf –30°C wurden 15 mg eines orangefarbenen kristallinen Niederschlages abfiltriert, dessen in Tab. 1 und 2 wiedergegebene Spektren mit der angenommenen Struktur von **9b** in Einklang sind, da sie sich gut in die Reihe der Spektren von **7a, b** und **9a** einordnen. Wiederholungen der Versuche lieferten das Produkt in noch geringerer Ausbeute.

Thermolyse von 9a: Von 150 mg **9a** ließen sich nach 36 stündigem Rückflußkochen in n-Hexan 105 mg (70%) durch Kristallisation zurückgewinnen. Die IR-Spektren der Reaktionslösung zeigten nur unverändertes Ausgangsmaterial.

Vierstündiges Rückflußkochen von 85 mg (0.09 mmol) **9a** in Toluol führte zum Ausfallen eines dunkelbraunen, in allen organischen Lösungsmitteln schwerlöslichen Pulvers, dessen IR-Spektrum (in KBr 2055st, 1992sst, 1950 cm⁻¹ Sch) und Analyse (Gef. C 15.23, H 1.42, Mn 13.85) nicht mit der Formulierung als $[(CO)_3Mn–Te–Sn(CH_3)_3]_4$ in Einklang waren.

Di-μ-hydroseleno-bis(tetracarbonylmangan) (10a): 150 mg (0.18 mmol) **7a** wurden in 4 ml Ether suspendiert und mit 0.4 mmol einer 1 M HCl-Lösung in Ether versetzt. Die hellrote Lösung färbte sich in wenigen min orange. Nach 3 h hatte sich alles **7a** unter Bildung eines gelbbraunen Niederschlages, 73 mg (69%), vom Zers.-P. 180°C aufgelöst, der abfiltriert, mit 2 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde.

$(C_4HMnO_4Se)_2$ (246.9)₂ Ber. C 19.45 H 0.41 Mn 22.25 Gef. C 19.21 H 0.74 Mn 22.53

Di- μ -hydroseleno-bis(tetracarboxylrhenium)(10b): Wie vorstehend aus 130 mg (0.12 mmol) **7b** und 0.3 mmol HCl in 4 ml Ether in 10 min 60 mg (66%) beigefarbenes Produkt vom Zers.-P. 185°C.

$(C_4H_4O_4ReSe)_2$ (378.2)₂ Ber. C 12.70 H 0.26 Re 49.24 Gef. C 13.02 H 0.50 Re 49.50

Di- μ -hydrotelluro-bis(tetracarboxylmangan) (11a): Wie **10a** aus 95 mg (0.10 mmol) **9a** und 0.25 mmol HCl in 2 ml Ether in 10 min. Ausb. 35 mg (57%) hellbraunes Produkt vom Zers.-P. 70°C, das sich bereits beim Trocknen i. Vak. zu zersetzen beginnt, erkennbar an der Verfärbung nach dunkelbraun.

$(C_4HMnO_4Te)_2$ (295.6)₂ Ber. C 16.25 H 0.34 Mn 18.59 Gef. C 16.42 H 0.55 Mn 18.23

Umsetzung von 8a und b mit HCl: Die NMR-spektroskopische Verfolgung dieser Reaktionen zeigte, daß bei stöchiometrischem HCl-Einsatz nur ein geringer Teil des Ausgangsmaterials verbraucht wurde. Vollständiger Umsatz wurde nur bei einem großen HCl-Überschuß erzielt: 800 mg (0.54 mmol) **8a**, suspendiert in 50 ml Ether, wurden mit 9 mmol HCl-Etherlösung versetzt. Nach 1 h Rühren war alles **8a** in Lösung gegangen. Es wurde zur Trockne eingeeengt, wobei ein übelriechendes Gas entwich, und entstandenes $(CH_3)_3SnCl$ i. Hochvak. entfernt. Aufnehmen des Rückstandes in 70 ml Cyclohexan, Filtrieren und Einengen auf 10 ml ergaben 320 mg eines braunen Produktes (Gef. C 18.94 H 2.05), das im Se-H-Valenzschwingungsbereich keine IR-Banden mehr zeigte.

Die entsprechende Umsetzung von 410 mg (0.21 mmol) **8b** mit 8 mmol HCl erlaubte nur die Isolierung einer schwarzen, gummiartigen Verbindung (Gef. C 14.33 H 1.51), die ebenfalls kein Se-H zu enthalten schien.

Methylierungen mit Diazomethan: Darstellung von Di- μ -methylthio-bis(tetracarboxylmangan) (12a): Zu einer Aufschlämmung von 500 mg (1.25 mmol) **4a** in 20 ml Ether wurden 3 mmol einer Etherlösung von CH_3N_2 gegeben. Es begann sofort eine N_2 -Entwicklung und alles **4a** ging langsam in Lösung. Nach 2 h wurde filtriert, zur Trockne eingeeengt, mit 15 ml 1,2-Dimethoxyethan bei 60°C aufgenommen und filtriert. Nach Einengen auf 4 ml kristallisierten 150 mg (28%) orangefarbenes **12a**¹⁸⁾, das abfiltriert, mit wenig Cyclohexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde.

$(C_5H_3MnO_4S)_2$ (214.1)₂ Ber. C 28.06 H 1.40 Gef. C 28.16 H 1.58

Di- μ -methylthio-bis(tetracarboxylrhenium) (12b) wurde analog aus 520 mg (0.78 mmol) **4b** und 3 mmol CH_3N_2 als schmutzigweißes Pulver¹⁹⁾ gewonnen. Ausb. 170 mg (32%).

$(C_5H_3O_4ReS)_2$ (345.4)₂ Ber. C 17.39 H 0.87 Gef. C 17.67 H 1.06

Di- μ -methylseleno-bis(tetracarboxylmangan) (13a) erhielt man wie **12a** aus 345 mg (0.7 mmol) **10a** und 1.5 mmol CH_3N_2 . Die N_2 -Entwicklung war heftiger als bei **10a**, und es wurde nach 30 min aufgearbeitet. Ausb. 105 mg (29%) orangerote Kristalle⁶⁾.

$(C_5H_3MnO_4Se)_2$ (261.0)₂ Ber. C 23.02 H 1.15 Gef. C 22.80 H 1.25

Di- μ -methylseleno-bis(tetracarboxylrhenium) (13b) erhielt man wie **12a** aus 570 mg (0.75 mmol) **10b** und 3 mmol CH_3N_2 . Ausb. 270 mg (46%) beigefarbene Kristalle⁶⁾.

$(C_5H_3O_4ReSe)_2$ (392.2)₂ Ber. C 15.31 H 0.76 Gef. C 16.00 H 1.07

Isomerisierungsversuche mit 10a und b: Jeweils 10–20 mg der Komplexe wurden in 10 ml THF oder 20 ml Benzol gelöst. In Intervallen wurden Teile der Lösungen zur Trockne eingeeengt und von den Rückständen in KBr IR-Spektren im Se-H-Valenzschwingungsbereich aufgenommen. Es wurden keine Veränderungen im Intensitätsmuster der $\nu(\text{SeH})$ -Banden beobachtet. Die THF-Lösungen waren innerhalb weniger Stunden vollständig, die Benzollösungen nach 10–12 Tagen zur Hälfte zersetzt.

Versuche zur Dimerisierung von 10a und b: Jeweils 100 mg der Komplexe wurden in CCl_4 oder Cyclohexan auf 70°C erhitzt. In Intervallen wurden IR-Spektren dieser Lösungen im CO-Valenzschwingungsbereich aufgenommen, die langsames Verschwinden von **10a** und **b** (vollständig in 2–6 h) anzeigten. Aus den Reaktionslösungen, deren IR-Spektren keine zu $(\text{CO})_3\text{M}$ -Komplexen gehörenden Banden zeigten, entwich ein übelriechendes Gas. Es bildeten sich braune Niederschläge, deren Spektren (in KBr) auf das Vorhandensein von $(\text{CO})_3\text{M}$ -Einheiten hindeuteten, aber keine $\nu(\text{SeH})$ -Banden mehr zeigten.

Reaktion von 10a mit CO unter Druck: 30 mg (0.05 mmol) **10a** in 20 ml n-Hexan wurden 4 Tage bei Raumtemp. im Autoklaven einem Druck von 250 at CO ausgesetzt. Dabei verfärbte sich die gelbe Lösung nach orange. Ein sofort nach Druckausgleich gemessenes IR-Spektrum zeigte die im allg. Teil angegebenen, zu dem vermuteten Produkt $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{SeH}$ (**14a**) passenden Banden. Dieses IR-Spektrum in Lösung begann sich erst nach 1 h zu verändern, wobei aber keine Rückumwandlung von **14a** in **10a** zu beobachten war. Die Hexan-Lösung wurde trüb, und es trat der unangenehme Geruch flüchtiger Selenverbindungen auf. Versuche, **14a** durch Einengen der Lösung oder Ausfrieren bei -78°C anzureichern, führten ebenfalls nur zu Zersetzungsprodukten, die bandenreiche IR-Spektren zeigten.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen zeigte der entsprechende Rheniumkomplex **10b** mit CO keine Veränderung.

[166/76]