

## Chalkogenide als Komplexliganden, I

**Carbonyl-Hydrogenchalkogenid-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram***Heinz Hausmann, Mathias Höfler\*, Thomas Kruck und Heinz Willi Zimmermann*Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,  
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 10. Juli 1980

Die Hexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram bilden bei der photochemischen oder thermischen Umsetzung mit Chalkogenid-Ionen in Alkoholen die monosubstituierten Komplexe  $M' [M(CO)_5(XH)]$  ( $M = Cr, Mo, W; X = S, Se, Te$ ) **1–7**, die als  $[(Ph_3P)_2N]^+$ - bzw.  $[AsPh_4]^+$ -Salze **1a–7a** isoliert werden. Die Alkylierung von **1a**, **4a** und **6a** mit  $[Et_3O][BF_4]$  führt zu den Dialkylchalkogen-Komplexen  $(CO)_5Cr(XEt_2)$  ( $X = S, Se, Te$ ) **8–10**. Die Darstellung XH-überbrückter Zweikernkomplexe des Typs  $[(CO)_5M(XH)M(CO)_5]^-$  ( $M = Cr, W; X = S, Se, Te$ ) **11–16** gelingt durch Umsetzung von **1a** und **3a–7a** mit  $M(CO)_5THF$ . Werden die Komplexe **11**, **13** und **15** mit  $[Et_3O][BF_4]$  behandelt, so bilden sich unter Abspaltung eines Metallcarbonylrestes die Verbindungen **8–10**. Aus  $Mo(CO)_6$  und  $Li_2S$  erhält man bei der Bestrahlung  $[(CO)_4Mo(SH)_2Mo(CO)_4]^{2-}$  **17**.

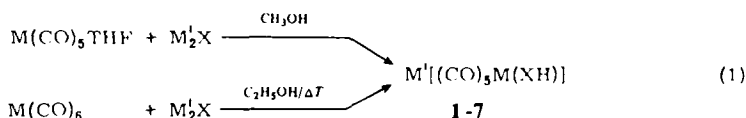
**Chalkogenides as Ligands of Complexes, I****Carbonyl-Hydrogen Chalkogenide Complexes of Chromium, Molybdenum, and Tungsten**

The hexacarbonyls of chromium, molybdenum, and tungsten yield the monosubstitution complexes  $M' [M(CO)_5(XH)]$  ( $M = Cr, Mo, W; X = S, Se, Te$ ) **1–7** on photochemical or thermal reaction with chalcogenides in alcohols. They are isolated as  $[(Ph_3P)_2N]^+$ - or  $[AsPh_4]^+$  salts **1a–7a**, respectively. On alkylation of **1a**, **4a**, and **6a** with  $[Et_3O][BF_4]$  the dialkylchalcogenide complexes  $(CO)_5Cr(XEt_2)$  ( $X = S, Se, Te$ ) **8–10** are formed. The preparation of XH-bridged complexes of the type  $[(CO)_5M(XH)M(CO)_5]^-$  ( $M = Cr, W; X = S, Se, Te$ ) **11–16** can be accomplished by reacting **1a**, **3a–7a** with  $M(CO)_5THF$ . Treatment of **11**, **13**, and **15** with  $[Et_3O][BF_4]$  leads to loss of a  $M(CO)_5$  group and formation of the compounds **8–10**. The photochemical reaction of  $Mo(CO)_6$  with  $Li_2S$  yields  $[(CO)_4Mo(SH)_2Mo(CO)_4]^{2-}$  **17**.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Darstellung von Komplexen mit Halogenid-, Pseudohalogenid- und Trihalogenstannid-Ionen<sup>1)</sup> einerseits sowie Phosphid- und Amidliganden<sup>2)</sup> andererseits stellte sich die Frage nach der Existenz von Übergangsmetall-Komplexen mit Chalkogenid-Ionen, in denen das Metall in einer sehr niedrigen Oxidationsstufe vorliegt. Als Komplexreste wählten wir  $Cr(CO)_5$ ,  $Mo(CO)_5$  und  $W(CO)_5$ , da zu erwarten war, daß die fünf CO-Gruppen die durch den Chalkogenidliganden auf das Metall übertragene Ladung größtenteils übernehmen und so Komplexe mit stabilen Metall-Chalkogen-Bindungen bilden werden.

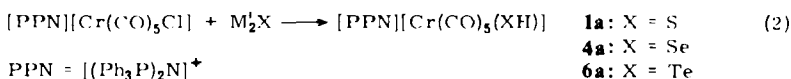
Chem. Ber. 114 (1981)

Wir fanden, daß sich bei der Umsetzung mit Chalkogeniden sowohl photochemisch als auch thermisch leicht ein CO-Ligand der Hexacarbonyle von Cr, Mo und W substituieren läßt. Die photochemische Reaktion läuft dabei über die bekannten THF-Komplexe  $M(\text{CO})_5\text{THF}^3$  ( $M = \text{Cr, Mo, W}$ ). Da zum Lösen der Chalkogenide Methanol bzw. Ethanol verwendet wurde, erhält man ausgehend von den Alkalimetallchalkogeniden infolge quantitativer Solvolyse stets die *Hydrogenchalkogenid-Komplexe* (1–7).

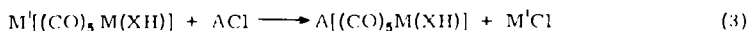


	1	2	3	4	5	6	7
M	Cr	Mo	W	Cr	W	Cr	W
M'	Li	Li	Li	Na	Na	Na	Na
X	S	S	S	Se	Se	Te	Te

Ebenso wie CO lassen sich auch andere Liganden, z. B. Halogenid-Ionen, thermisch leicht substituieren, wobei sich gemäß (2) die entsprechenden Hydrogenchalkogenid-Komplexe bilden.



Die Komplexe **1–7** lassen sich nicht lösungsmittelfrei gewinnen. Sie wurden daher zur besseren Charakterisierung in ihre Bis(triphenylphosphan)nitrogenium- (PPN) bzw. Tetraphenylarsonium- (TPA) Salze **1a–7a** übergeführt.



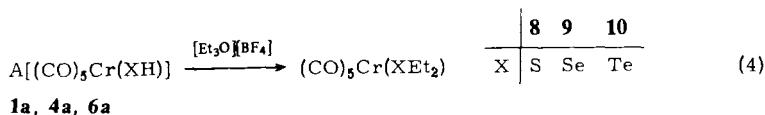
	<b>1-7</b>			<b>1a-7a</b>			
	<b>1a</b>	<b>2a</b>	<b>3a</b>	<b>4a</b>	<b>5a</b>	<b>6a</b>	<b>7a</b>
M	Cr	Mo	W	Cr	W	Cr	W
X	S	S	S	Se	Se	Te	Te
A	PPN	PPN	TPA	PPN	TPA	PPN	TPA



Über eine andere Darstellungsmethode für **1a** und **2a**<sup>4)</sup> sowie über Salze des  $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{SH})]^-$ -Ions<sup>4,5)</sup> wurde vor kurzem berichtet. **1a–7a** sind intensiv farbige kristallisierte Verbindungen. Die Farbe vertieft sich von Schwefel (gelb) und Selen (gelb) zu Tellur (braun) hin. Entsprechend ihrem Salzcharakter sind sie in polaren organischen Lösungsmitteln löslich, nicht jedoch in unpolaren Solventien. **1a** sowie **3a–5a** zersetzen sich an der Luft nur langsam, **2a, 6a** und **7a** dagegen bereits innerhalb weniger Minuten.

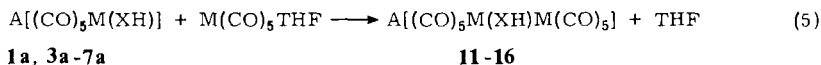
Zur weiteren Identifizierung der Verbindungen **1a–7a** wurden an den Chromkomplexen **1a, 4a** und **6a** Alkylierungsversuche durchgeführt. **1a** lieferte mit  $\text{CH}_3\text{I}$  unter

Verdrängung des Mercapto-Liganden [PPN][(CO)<sub>5</sub>CrI]. Erst die Reaktion mit [Et<sub>3</sub>O][BF<sub>4</sub>] führt unter zusätzlicher Spaltung der X-H-Bindung zu *Dialkylchalkogen*-Komplexen **8–10**.



Ihre spektroskopischen und analytischen Daten stimmen mit denen der photochemisch aus XR<sub>2</sub> und Cr(CO)<sub>6</sub> dargestellten Komplexe (CO)<sub>5</sub>Cr(XR<sub>2</sub>)<sup>6,7</sup> überein.

Da der Hydrogenchalkogenido-Ligand noch freie Elektronenpaare besitzt, ist er in der Lage, einen weiteren Komplexrest unter Ausbildung einer *XH-Brücke* zu binden. In sehr guten Ausbeuten und in sehr reiner Form erhält man diese *Zweikernkomplexe* gemäß (5) bei der Umsetzung von **1a** und **3a–7a** mit den photochemisch dargestellten M(CO)<sub>5</sub>THF-Komplexen.

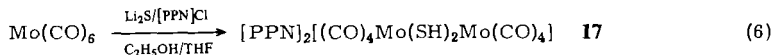


	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
M	Cr	W	Cr	W	Cr	W
X	S	S	Se	Se	Te	Te
A	PPN	TPA	PPN	TPA	PPN	TPA



Über ein auf anderem Wege erhaltenes [NEt<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-Salz von **12**<sup>4)</sup> wurde kürzlich berichtet. Während sich **15** und **16** an Luft innerhalb weniger Minuten zersetzen, sind **11–14** längere Zeit an Luft haltbar.

In geringen Mengen (ca. 10%) bilden sich die Komplexe **11–16** auch bei der Bestrahlung eines Gemisches aus Metallhexacarbonyl und Chalkogenid (M<sub>2</sub>X) in einer THF/Ethanol-Mischung. Als Hauptprodukt erhält man dabei die einkernigen Komplexe **1, 3–7**. Bei gleichzeitiger Bestrahlung von Mo(CO)<sub>6</sub> und Li<sub>2</sub>S bildet sich in ca. 70proz. Ausbeute der *zweifach SH-überbrückte* Komplex **17**, der als PPN-Salz isoliert wird. Die Verbindung **2a** fällt dabei als Nebenprodukt an.



Werden die Komplexe **11, 13** und **15** mit Oxoniumsalzen behandelt, so bilden sich unter Abspaltung eines Cr(CO)<sub>5</sub>-Restes die *Dialkylchalkogen*-Komplexe **8–10**.

Die Charakterisierung der Verbindungen **1a–7a** sowie **8–17** erfolgte anhand ihrer IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sowie elementaranalytisch. Von den Komplexen **8–10** wurden außerdem Massenspektren aufgenommen.

Die *IR-Spektren* der einkernigen Komplexe **1–7** bzw. **1a–7a** weisen entsprechend der lokalen C<sub>4v</sub>-Symmetrie (Liganden als Punktmassen) stets drei Banden im Bereich der CO-Valenzschwingungen auf (vgl. Tab. 1). Die langwellige Lage der Banden ist mit der Formulierung als Anionen im Einklang. Bei den Verbindungen **11–16** treten in die-

sem Bereich bis zu sechs Banden auf (vgl. Tab. 1). Wird anstelle von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  THF als Lösungsmittel verwendet, so ist die Schulter bei ca.  $1970\text{ cm}^{-1}$  nicht mehr zu beobachten. Da jedoch einige der ein- bzw. zweikernigen Metallat-Komplexe gegenüber  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nicht stabil sind, wurden sämtliche Spektren in THF aufgenommen. Die Spektren von **11** – **16** zeigen den gleichen Habitus wie die der Komplexe  $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}\text{SR}]^{8)}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ ) sowie  $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{I}]^{9)}$ . Die röntgenographische Strukturbestimmung des letzteren Komplexes ergab eine nicht lineare Iod-Brücke. Für die Komplexe **11** – **16** wird daher eine Struktur mit einer gewinkelten  $\text{M}(\text{XH})\text{M}$ -Einheit angenommen. Aufgrund des IR-Spektrums, das hinsichtlich Anzahl und Intensitätsverhältnis seiner Banden im Bereich der CO-Valenzfrequenzen dem  $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}]_2^{10)}$  gleicht, wird für **17** eine Struktur vorgeschlagen, bei der zwei SH-Brücken die beiden  $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Reste verbinden.

Tab. 1. IR-Spektren der Komplexe **1a** – **7a** und **11** – **17** im  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich in THF [ $\text{cm}^{-1}$ ]

	$A_1^2$	E	$A_1^1$		$A_1^2$	E	$A_1^1$
<b>1a</b>	2040 sw	1907 sst	1850 m	<b>5a</b>	2030 sw	1908 sst	1828 m
<b>2a</b>	2040 sw	1910 sst	1849 m	<b>6a</b>	2023 sw	1910 sst	1858 m
<b>3a</b>	2055 sw	1905 sst	1845 m	<b>7a</b>	2040 sw	1908 sst	1859 m
<b>4a</b>	2035 sw	1904 sst	1850 m				
	<b>11</b>	2050 Sch	2038 sw	1924 sst	1904 m	1870 sst	
		2055 Sch	2040 sw	1965 Sch	1930 sst	1907 m	1865 st <sup>a)</sup>
	<b>12</b>	2063 Sch	2055 sw	1923 sst	1905 Sch	1870 sst	
	<b>13</b>	2060 Sch	2040 sw-m	1925 sst	1908 m	1875 sst	
	<b>14</b>	2050 Sch	2037 sw	1918 sst	1890 Sch	1845 sst	
		2045 Sch	2010 sw	1962 Sch	1924 sst	1897 Sch	1842 m <sup>a)</sup>
	<b>15</b>	2050 Sch	2025 sw	1919 sst	1900 Sch	1862 sst	
	<b>16</b>	2060 Sch	2045 sw	1924 sst	1900 m	1863 sst	
		2060 Sch	2042 sw-m	1965 Sch	1929 sst	1899 Sch	1858 st <sup>a)</sup>
	<b>17</b>	2000 m	1893 sst	1820 sst	1757 sst <sup>b)</sup>		
		1986 m	1890 sst	1829 st	1778 st <sup>a)</sup>		

<sup>a)</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . – <sup>b)</sup> Nujol.

In den  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  der Komplexe **1a** – **7a** und **11** – **17** (vgl. Tab. 2) findet sich neben den Signalen, die den PPN- bzw. TPA-Kationen zuzuordnen sind, in einer Reihe von Fällen zwischen  $\delta$  ca.  $-1$  und  $-8$  ein Singulett, das dem an das Chalkogenid gebundenen Wasserstoff zuzuordnen ist. Damit wird auch NMR-spektroskopisch das

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR-Daten}$  der Komplexe **2a** – **7a**, **11**, **13**, **14** sowie **17** ( $\delta$ -Werte in ppm, rel. ext. TMS)

	Kation	XH	Solvens		Kation	XH	Solvens
<b>2a</b>	7.66 m	$-3.74\text{ s}^{\text{a)}}$	$[\text{D}_6]\text{DMSO}$	<b>11</b>	7.66 m	$-3.58\text{ s}$	$[\text{D}_8]\text{THF}$
<b>3a</b>	8.12 m <sup>c)</sup>	$-2.94\text{ s}^{\text{b)}}$	$[\text{D}_6]\text{DMSO}$	<b>13</b>	7.97 m	$-6.35\text{ s}$	$[\text{D}_6]\text{DMSO}$
<b>4a</b>	7.79 m	$-7.47\text{ s}$	$[\text{D}_8]\text{THF}$	<b>14</b>	8.19 m	$-3.19\text{ s}$	$[\text{D}_6]\text{DMSO}$
<b>5a</b>	8.19 m	$-6.09\text{ s}$	$[\text{D}_6]\text{DMSO}$	<b>17</b>	7.95 m	$-2.24\text{ s}$	$[\text{D}_6]\text{DMSO}$
<b>7a</b>	8.18 m	$-8.28\text{ s}$	$[\text{D}_6]\text{DMSO}$				

<sup>a)</sup> Lit. <sup>4)</sup>  $-3.38\text{ s}$  in  $\text{CDCl}_3$ . – <sup>b)</sup> Lit. <sup>4)</sup>  $7.50\text{ m}$  und  $-2.93\text{ s}$  in  $\text{CDCl}_3$ .

Vorliegen von Hydrogenchalkogenido-Liganden bestätigt. Bei einigen Komplexen sind wegen ihrer schlechten Löslichkeit nur die Signale der Kationen zu beobachten. Ein Vergleich der Daten zeigt, daß die Abschirmung des Wasserstoffs vom Schwefel zum Tellur hin zunimmt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter gereinigtem Stickstoff und in getrockneten und N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Meßgeräte: IR 577 der Fa. Perkin-Elmer, WP 60 der Fa. Bruker-Physik AG, CH-5 mit Datensystem SS 200 der Fa. Varian MAT.

Allgemeine Vorschriften zur Darstellung der Pentacarbonyl(hydrogenchalkogenido)metall(0)-Komplexe (vgl. Tab. 3 und 4)

Tab. 3. Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen **1a** – **7a** und **11** – **17**

	Darst.- Methode	Ausgangsverbindungen			Ausb. [%]	Farbe	Zers.-P. [°C]
		M(CO) <sub>6</sub>	M <sub>2</sub> X	ACl			
<b>1a</b>	A(C)	Cr(CO) <sub>6</sub>	Li <sub>2</sub> S	[PPN]Cl	81 (74)	gelb	135
<b>2a</b>	A	Mo(CO) <sub>6</sub>	Li <sub>2</sub> S	[PPN]Cl	27	dunkelgelb	40
<b>3a</b>	A	W(CO) <sub>6</sub>	Li <sub>2</sub> S	[TPA]Cl	70	gelb	121
<b>4a</b>	B(C)	Cr(CO) <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> Se	[PPN]Cl	56 (62)	dunkelgelb	94
<b>5a</b>	B(A)	W(CO) <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> Se	[TPA]Cl	68 (65)	olivgrün	63
<b>6a</b>	C(A)	Cr(CO) <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> Te	[PPN]Cl	51 (44)	braun	66
<b>7a</b>	A	W(CO) <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> Te	[TPA]Cl	59	braun	107
<b>11</b>	E	Cr(CO) <sub>6</sub>	Li <sub>2</sub> S	[PPN]Cl	82	orange	127
<b>12</b>	E	W(CO) <sub>6</sub>	Li <sub>2</sub> S	[TPA]Cl	75	braun	95
<b>13</b>	E	Cr(CO) <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> Se	[PPN]Cl	79	orange	85
<b>14</b>	E	W(CO) <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> Se	[TPA]Cl	78	hellbraun	95
<b>15</b>	E	Cr(CO) <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> Te	[PPN]Cl	63	rot	62
<b>16</b>	E	W(CO) <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> Te	[TPA]Cl	67	olivgrün	115
<b>17</b>	B	Mo(CO) <sub>6</sub>	Li <sub>2</sub> S	[PPN]Cl	71	dunkelgelb	81

[PPN]Cl = Bis(triphenylphosphan)nitrogeniumchlorid

[TPA]Cl = Tetraphenylarsoniumchlorid

### 1. Photochemisch

Die Bestrahlungen von Reaktionslösungen wurden in einem Schlenkrohr mit Innenkühlung (Duran 50) unter magnetischem Rühren durchgeführt. Es wurde mit einer Hg-Hochdrucklampe Q 400 (Marke Original Hanau) von außen bestrahlt.

*Methode A:* Eine Lösung von 4.0 mmol M(CO)<sub>6</sub> in 65 ml THF wird bei –40°C bis zur Freisetzung von 4.0 mmol CO bestrahlt (ca. 3 h). Die orangefarbene Reaktionslösung gibt man zu einer auf –60°C gekühlten Lösung von 8.0 mmol Alkalichalkogenid in 40 ml Ethanol und läßt unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen. Nach Einengen auf 30 ml (Hochvak.) und anschließendem Filtrieren wird das Filtrat unter Rühren mit 4.0 mmol [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>N]Cl (2.30 g) bzw. [AsPh<sub>4</sub>]Cl (1.68 g), gelöst in 20 ml Ethanol, versetzt. Man engt auf 20 ml ein und filtriert vom ausgefallenen LiCl bzw. NaCl ab. In kristallisierter Form erhält man das Produkt durch längeres Abkühlen auf –20°C. Zur weiteren Reinigung wird zweimal aus Ethanol umkristallisiert, anschließend mit Ether und Pentan mehrmals dekantierend gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

**Methode B:** Man versetzt 8.0 mmol  $M(CO)_6$  und ca. 16 mmol Alkalichalkogenid mit 20 ml THF und 45 ml Ethanol und bestrahlt diese Suspension 7 h bei Raumtemp. Nach Einengen der Reaktionsmischung auf 30 ml wird wie unter A beschrieben weiter aufgearbeitet. Bei Methode B erhält man stets ca. 10% Zweikernkomplex als Nebenprodukt.

## 2. Thermisch

**Methode C:** Die Lösung von etwa 4.0 mmol (3.06 g)  $[(Ph_3P)_2N][Cr(CO)_5Cl]$ <sup>11)</sup> in 30 ml Ethanol wird unter Rühren in eine Lösung von 8.0 mmol Alkalichalkogenid und 2.0 mmol (1.15 g)  $[(Ph_3P)_2N]Cl$  in 30 ml Ethanol getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. zieht man das Solvens i. Hochvak. ab und extrahiert den Rückstand mit 30 ml THF. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der verbleibende Rückstand zweimal aus heißem Ethanol umkristallisiert.

**Methode D:** Man versetzt 8.0 mmol  $M(CO)_6$  und ca. 12 mmol Alkalichalkogenid mit 10 ml THF und 40 ml Ethanol und erhitzt die Suspension bis zur Freisetzung von 8.0 mmol CO unter Rückfluß (ca. 6 h). Nach Einengen der Reaktionsmischung auf 30 ml (Hochvak.) und anschließendem Filtrieren wird das Filtrat unter Rühren mit 8.0 mmol  $[(Ph_3P)_2N]Cl$  (4.59 g) bzw.  $[AsPh_4]Cl$  (3.35 g), gelöst in 20 ml Ethanol, versetzt. Die weitere Aufarbeitung der Lösung erfolgt, wie unter A beschrieben.

Tab. 4. Analytische Daten der Verbindungen **1a** – **7a** und **11** – **17**

Verbindung <sup>a, b)</sup>	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
		C	H	N
[PPN]-pentacarbonylmercaptochromat(0) ( <b>1a</b> )	$C_{41}H_{31}CrNO_5P_2S$ (763.7)	Ber. 64.47 Gef. 64.5	4.10 4.1	1.83 1.8
[PPN]-pentacarbonylmercapto-molybdat(0) ( <b>2a</b> )	$C_{41}H_{31}MoNO_5P_2S$ (807.7)	Ber. 60.97 Gef. 60.8	3.88 3.7	1.73 1.8
[TPA]-pentacarbonylmercapto-wolframat(0) ( <b>3a</b> )	$C_{29}H_{21}AsO_5SW$ (740.3)	Ber. 47.05 Gef. 47.2	2.86 3.1	– –
[PPN]-pentacarbonyl(hydrogenselenido)-chromat(0) ( <b>4a</b> )	$C_{41}H_{31}CrNO_5P_2Se$ (810.6)	Ber. 60.74 Gef. 60.7	3.86 3.9	1.73 2.1
[TPA]-pentacarbonyl(hydrogenselenido)-wolframat(0) ( <b>5a</b> )	$C_{29}H_{21}AsO_5SeW$ (787.2)	Ber. 44.24 Gef. 44.2	2.69 2.7	– –
[PPN]-pentacarbonyl(hydrogentellurido)-chromat(0) ( <b>6a</b> )	$C_{41}H_{31}CrNO_5P_2Te$ (859.3)	Ber. 57.31 Gef. 57.2	3.64 3.7	1.63 1.5
[TPA]-pentacarbonyl(hydrogentellurido)-wolframat(0) ( <b>7a</b> )	$C_{29}H_{21}AsO_5TeW$ (835.9)	Ber. 41.67 Gef. 41.6	2.54 2.5	– –
[PPN]- $\mu$ -mercapto-bis(pentacarbonylchromat(0)) ( <b>11</b> )	$C_{46}H_{31}Cr_2NO_{10}P_2S$ (955.8)	Ber. 57.80 Gef. 57.1	3.28 3.7	1.47 1.5
[TPA]- $\mu$ -mercapto-bis(pentacarbonylwolframat(0)) ( <b>12</b> )	$C_{34}H_{21}AsO_{10}SW_2$ (1064.2)	Ber. 38.37 Gef. 38.4	1.99 2.8	– –
[PPN]- $\mu$ -hydrogenselenido-bis(pentacarbonylchromat(0)) ( <b>13</b> )	$C_{46}H_{31}Cr_2NO_{10}P_2Se$ (1002.7)	Ber. 55.10 Gef. 54.8	3.12 3.1	1.40 1.4
[TPA]- $\mu$ -hydrogenselenido-bis(pentacarbonylwolframat(0)) ( <b>14</b> )	$C_{34}H_{21}AsO_{10}SeW_2$ (1111.1)	Ber. 36.75 Gef. 37.2	1.91 1.9	– –
[PPN]- $\mu$ -hydrogentellurido-bis(pentacarbonylchromat(0)) ( <b>15</b> )	$C_{46}H_{31}Cr_2NO_{10}P_2Te$ (1051.3)	Ber. 52.55 Gef. 51.9	2.98 3.0	1.33 1.5
[TPA]- $\mu$ -hydrogentellurido-bis(pentacarbonylwolframat(0)) ( <b>16</b> )	$C_{34}H_{21}AsO_{10}TeW_2$ (1159.8)	Ber. 35.21 Gef. 35.4	1.83 1.8	– –
[PPN] <sub>2</sub> -di- $\mu$ -mercapto-bis(tetracarbonylmolybdat(0)) ( <b>17</b> )	$C_{80}H_{62}Mo_2N_2O_8P_4S_2$ (1559.3)	Ber. 61.62 Gef. 61.7	4.02 3.7	1.80 1.8

a) [PPN] = Bis(triphenylphosphan)nitrogenium, – b) [TPA] = Tetraphenylarsonium.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der  $\mu$ -Hydrogenchalkogenido-bis(pentacarbonylmetal(0))-Komplexe, Methode E* (vgl. Tab. 3 und 4): Eine Lösung von 4.0 mmol  $M(\text{CO})_6$  in 65 ml THF wird bei  $-40^\circ\text{C}$  3 h bestrahlt. Die orangefarbene Reaktionslösung gibt man zu einer auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 2.5 mmol  $A[M(\text{CO})_5\text{XH}]$  (**1a**, **3a–7a**) in 10 ml THF und läßt unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen. Anschließend wird das Solvens abgezogen und unumgesetztes  $M(\text{CO})_6$  i. Hochvak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wird zweimal aus heißem Ethanol umkristallisiert.

*Pentacarbonyl(dialkylchalkogen)chrom(0)-Komplexe 8–10*

a) *Alkylierung der Pentacarbonyl(hydrogenchalkogenido)chromat(0)-Komplexe*: Die Lösung von 1.0 mmol  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{XH}]$  (**1a**, **4a**, **6a**) in 20 ml Ethanol wird mit 2.5 mmol (0.48 g) festem  $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend zieht man das Solvens ab und extrahiert mit 60 ml Pentan. Nach Einengen der Lösung auf 10 ml und Abkühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  fällt das Produkt (**8–10**) in feinkristalliner Form an und wird zweimal aus Pentan umkristallisiert (vgl. Tab. 5).

b) *Alkylierung der  $\mu$ -Hydrogenchalkogenido-bis(pentacarbonylchromat(0))-Komplexe*: Die Lösung von 1.0 mmol  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{XH}]$  (**11**, **13**, **15**) in 30 ml Ethanol wird mit 2.5 mmol (0.48 g) festem  $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$  versetzt und 5 h auf  $50^\circ\text{C}$  erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie vorstehend beschrieben. Die hierbei gebildeten Verbindungen **8–10** enthalten stets noch große Mengen an  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , welches i. Hochvak. entfernt wird.

Tab. 5. Pentacarbonyl(diethylchalkogen)chrom(0)-Komplexe **8–10**

-chrom(0)	Molmasse <sup>a)</sup>	Farbe	Ausb. [%]		Schmp. [°C]
			nach a)	nach b)	
Pentacarbonyl-(diethylsulfid)- ( <b>8</b> )	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{CrO}_5\text{S}$ Ber. 282.3 Gef. 282	gelb	84	71	32–34 <sup>b)</sup>
Pentacarbonyl-(diethylselenid)- ( <b>9</b> )	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{CrO}_5\text{Se}$ Ber. 329.2 Gef. 329	hellrot	76	58	35–36
Pentacarbonyl-(diethyltellurid)- ( <b>10</b> )	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{CrO}_5\text{Te}$ Ber. 377.8 Gef. 378	dunkelrot	63	39	29–32

a) Massenspektrometr. – b) Lit.<sup>5)</sup> um Raumtemperatur.

<sup>1)</sup> Th. Kruck, W. Thielmann und C. Sauer, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1291 (1978).

<sup>2)</sup> M. Höfler, H. Hausmann und W. Saal, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 790 (1976).

<sup>3)</sup> W. Strohmeier und K. Gerlach, Chem. Ber. **94**, 398 (1961).

<sup>4)</sup> R. G. W. Gingerich und R. J. Angelici, J. Am. Chem. Soc. **101**, 5604 (1979).

<sup>5)</sup> M. Herberhold und G. Süß, J. Chem. Res. (M) **1977**, 2720.

<sup>6)</sup> H. G. Raubenheimer, J. C. A. Boeyens und S. Lotz, J. Organomet. Chem. **112**, 145 (1976).

<sup>7)</sup> Th. Kruck und M. Keddo, Publikation in Vorbereitung.

<sup>8)</sup> J. K. Ruff und R. B. King, Inorg. Chem. **8**, 180 (1969).

<sup>9)</sup> J. K. Ruff, Inorg. Chem. **7**, 1821 (1968).

<sup>10)</sup> M. A. El-Sayed und H. D. Kaesz, Inorg. Chem. **2**, 158 (1963).

<sup>11)</sup> Die Verbindung wurde analog  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cl}]$  aus  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]\text{Cl}$  erhalten, vgl. E. W. Abel, I. S. Butler und J. G. Reid, J. Chem. Soc. **1963**, 2068.