

Chem. Ber. 119. 1437–1440 (1986)

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, XXV¹⁾

Aufbau und Reaktivität von Se₁- und Se₂-Brücken in Organochrom-Komplexen

Wolfgang A. Herrmann* und Jürgen Rohrmann

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 12. November 1985

Multiple Bonds Between Main Group Elements and Transition Metals, XXV¹⁾

Synthesis and Reactivity of Se₁- and Se₂-Bridges in Organochromium Compounds

Reaction of the ionic complex $K[(\eta^5-C_5Me_5)Cr(CO)_3]$ (**1**) with selenium(II) chloride, Se_2Cl_2 , yields the diselenium compounds **2** of composition $(\eta^5-C_5Me_5)_2Cr_2(CO)_5Se_2$ which is converted to the Se₁ derivative $(\mu-Se)[(\eta^5-C_5Me_5)Cr(CO)_2]_2$ (**3**) with triphenylphosphane. **3** exhibits a linear, multiple bonded CrSeCr core structure. Reaction of **2** with diazomethane gives the novel mononuclear, paramagnetic selenoformaldehyde complex $(\eta^5-C_5Me_5)Cr(CO)_2(SeCH_2)$ (**4**).

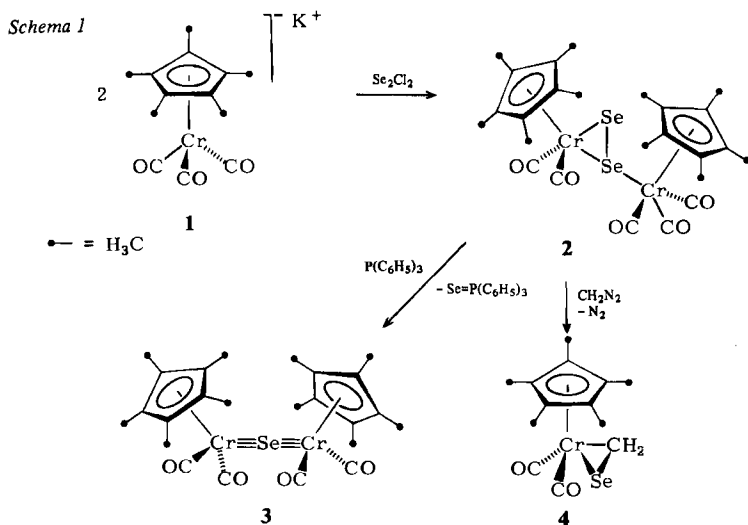
Der Ersatz eines Cyclopentadienyl-Liganden durch sein pentamethylsubstituiertes Derivat führt in metallorganischen Verbindungen aus sterischen und elektronischen Gründen oft zu einer drastischen Änderung von Konstitution und Reaktivität. Bei der Synthese von Organometallverbindungen mit substituentenfreien Hauptgruppenelementen führte diese Ligandenvariation zu neuen Strukturvarietäten und Reaktivitätsmustern, wofür die hier vorgestellten Chrom-Selen-Verbindungen weitere Beispiele geben.

Präparative Ergebnisse

Als bewährte Vorstufen für substituentenfreie Selen-Brücken haben sich neben den Elementmodifikationen auch Natriumselenit(IV)/Salzsäure, Natriumselenid(–I)/Schwefelsäure sowie Selen(II)-chlorid, Se_2Cl_2 , erwiesen^{2,4)}. Während das Komplexsalz $Na[(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_3]$ mit Selen(II)-chlorid unter Aufbau des Diselenido-Komplexes $(\mu-Se_2)[(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_2]_2$ mit symmetrisch gebundenem Brückenliganden ($\eta^2: \eta^2$ -Koordination) reagiert²⁾, findet mit dem C_5Me_5 -Derivat **1** Reaktion unter Bildung einer carbonylreicheren Diselen-Verbindung der Zusammensetzung $(\eta^5-C_5Me_5)_2Cr_2(CO)_5Se_2$ (**2**) statt (Schema 1). In Übereinstimmung aller spektroskopischen Daten sowie der chemischen Eigenschaften darf eine zum Disulfido-Komplex $(\eta^5-C_5R_5)_2Cr_2(CO)_5S_2$ (Röntgenstrukturanalyse; R = H, CH_3)^{2,3)} analoge Struktur mit $\eta^1: \eta^2$ -koordinierter Se₂-Brücke angenommen werden.

Wie sein Schwefel-Analogon ist **2** in Lösung überaus lichtempfindlich und geht bei kurzzeitiger Bestrahlung unter Verlust eines CO-Liganden in den Diselenido-Komplex $(\mu-Se_2)[(\eta^5-C_5Me_5)Cr(CO)_2]_2$ mit symmetrisch koordinierter Se₂-Brücke über (IR- und ¹H-NMR-

spektroskopischer Nachweis). Mit Triphenylphosphan als bewährtem Desulfierungs- und Deselenierungsreagens²⁻⁴ erleidet **2** eine glatte Selen-Abspaltung unter Bildung von $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_3)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ (**3**) (Schema 1). Aufgrund der spektroskopischen Daten darf hier



wie bei der röntgenstrukturanalytisch gesicherten Analogverbindung $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ ^{2,4} das Vorliegen eines linearen $\text{Cr}\equiv\text{Se}\equiv\text{Cr}$ -Systems mit kumulierten Dreifachbindungen angenommen werden, womit die Verbindungsreihe $(\mu\text{-E})[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_3)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}; \text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) komplett ist. Versuche zum Aufbau der entsprechenden Tellurverbindungen sind bisher trotz Anwendung unterschiedlicher Synthesemethoden gescheitert⁵.

Wie am Beispiel der Verbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_3)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_5\text{S}_2$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_4\text{Se}_2$ gezeigt, sind Disulfido- und Diselenido-Brücken zu Additionsreaktionen befähigt. So führt die Umsetzung mit Diazomethan unter Aufnahme eines Carben-Fragments zu den entsprechenden Thio- bzw. Selenoformaldehyd-Komplexen des Typs $(\mu\text{-ECH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_3)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{R} = \text{CH}_3$ bzw. $\text{E} = \text{Se}, \text{R} = \text{H}$)². Überraschenderweise führt die Umsetzung mit dem gleichen Reagens im Falle der Se_2 -Verbindung **2** unter Fragmentierung des Moleküls zu einem einkernigen Selenoformaldehyd-Komplex der Zusammensetzung $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_3)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{SeCH}_2)$ (**4**) (Schema 1). Die Struktur dieses blauen, paramagnetischen Komplexes (17-Elektronen-Spezies!) konnte IR- und ESR-spektroskopisch geklärt werden. Demzufolge schließt er sich konstitutionell den bekannten, aber diamagnetischen Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{ER}_2)]^+\text{BF}_4^-$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)⁶, $(\text{PPh}_3)_2\text{Os}(\text{CO})_2(\text{SCH}_2)$ ⁷, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{SeCH}_2)$ ⁸, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{SeCH}_2)]^+\text{PF}_6^-$ (Röntgenstrukturanalyse)⁹ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}[\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3][\text{SeCH}(\text{CH}_3)]$ (Röntgenstrukturanalyse)¹⁰ an, die gleichermaßen koordinierte Selenoformaldehyd-Liganden aufweisen (η^2 -Koordination).

Beim elektronenstoßinduzierten Zerfall im Massenspektrum von **4** beobachtet man neben sukzessiver Abspaltung der Carbonyl-Liganden vom Molekül-Ion den Verlust einer SeCH_2 -Einheit, die mit eigener Masselinie bei $m/z = 94$ in Erscheinung tritt (Referenzisotope ⁵²Cr/⁸⁰Se).

Das ESR-Spektrum beweist das Vorliegen eines Radikals: Es wird ein Signal mit $g = 2.0229$ gefunden, das eine Feinstruktur (Quartett) infolge Kopplung mit dem in natürlichem Chrom zu 9.5% enthaltenen ⁵³Cr-Isotop ($I = 3/2$) aufweist, wobei die Kopplungskonstante $a(^{53}\text{Cr})$ mit 14.4 G relativ niedrig liegt¹¹⁾. Die beobachtete Spinkopplung lokalisiert das ungepaarte Elektron am Übergangsmetall.

Diese Arbeit erfuhr großzügige Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie, die Chemischen Werke Hüls AG und das Bundesministerium für Forschung und Technologie. Hierfür danken wir an dieser Stelle herzlich Herrn Dipl.-Chem. B. Hierholzer (Universität Frankfurt/Main) danken wir für die Aufnahme des ESR-Spektrums.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt (absoluierte und stickstoffgesättigte Lösungsmittel; Schlenkrohr-Technik). Die Synthese des Komplexsalzes **1** erfolgte durch Umsetzung von Hexacarbonylchrom mit Kalium-pentamethylcyclopentadienid in siedendem Tetrahydrofuran⁵⁾. Diselendichlorid (Se₂Cl₂) war ein Präparat der Fa. Alfa Chemicals (99%, Art.-Nr. 68132). — Säulenchromatographische Reinigung der Produkte: stickstoffgesättigtes Kieselgel 60 (Merck). — Schmelz- und Zersetzungspunkte: offene Kapillaren (Büchi SMP-20), nicht korrigiert. — ESR-Spektren: Varian E 9-Spektrometer mit Tieftemperaturzubehör E 257 (Eichung mit dem Perylen-Radikalanion, $g = 2.00265$). — Alle nachfolgenden Arbeitsoperationen sind unter strengem Lichtausschluß durchzuführen.

1. *Pentacarbonyl-μ-(η¹:η²-diselenido)bis(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)dichrom (2)*: Zu einer Lösung von 1.55 g (5.00 mmol) K[(η⁵-C₅Me₅)Cr(CO)₃] (**1**) in 30 ml Tetrahydrofuran wird bei -78°C unter magnetischem Rühren langsam eine Lösung von 570 mg (0.205 ml; 2.5 mmol) Se₂Cl₂ in 5 ml Tetrahydrofuran getropft. Unter schwacher Gasentwicklung setzt eine rasche Dunkelfärbung der Reaktionsmischung ein. Nach ca. 1 h läßt man sie langsam auf Raumtemp. erwärmen und engt das Lösungsmittel auf ca. 10 ml ein. Man filtriert über eine mit Kieselgel (Akt. II–III)/*n*-Hexan belegte kurze, wassergekühlte Fritte (Ø 2.5 cm), wobei man mehrmals mit Tetrahydrofuran/*n*-Hexan (1 + 1 Vol.-Teile) nachwäscht. Die vereinigten Filtrate werden im Ölpumpenvak. bis zur Ölkonsistenz eingengt. Der Rückstand wird an einer mit Kieselgel (Akt. II–III)/*n*-Hexan beschickten, wassergekühlten Säule (1.5 × 45 cm) chromatographiert. Mit *n*-Hexan/Toluol (1 + 1 Vol.-Teile) eluiert man zunächst in einer rotbraunen Zone kleine Mengen eines nicht identifizierten Nebenproduktes. Mit Toluol als Laufmittel folgt der Diselenido-Komplex **2** in Form einer dunkelroten Zone, die nach Abziehen des Lösungsmittels aus *n*-Hexan/Tetrahydrofuran (4 + 1 Vol.-Teile) umkristallisiert wird. Man erhält 470 mg (28%) **2** als feinkristalline, rotbraune Blättchen, die sich bei Temperaturen oberhalb 100°C allmählich zersetzen und keinen definierten Schmelzpunkt aufweisen. **2** ist mit roter Farbe gut löslich in Diethylether und Tetrahydrofuran, aber unlöslich in *n*-Hexan; die Lösungen sind sehr lichtempfindlich. — IR [$\nu(\text{CO})$ (cm⁻¹): 2005 st, 1952 st, 1920 sst, 1846 st (KBr); 2010 st, 1957 sst, 1932 sst, sh, 1853 st (THF). — ¹H-NMR (270 MHz, 25°C, CDCl₃): $\delta(\text{CH}_3)$ 1.88 (s, 15H), 1.77 (s, 15H).

C₂₅H₃₀Cr₂O₅Se₂ (672.2) Ber. C 44.67 H 4.49 Cr 15.4 Se 23.4
 Gef. C 43.80 H 4.50 Cr 14.5 Se 23.0
 Molmasse 674 (FD-MS, aus Toluol; ⁵²Cr, ⁸⁰Se)

2. *Tetracarbonylbis(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)-μ-selenido-dichrom (3)*: Eine Lösung von 135 mg (0.20 mmol) **2** in 10 ml Tetrahydrofuran wird bei -78°C mit ca. 100 mg Tri-

phenylphosphan (Überschuß) versetzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird an einer mit Kieselgel (Akt. II–III)/*n*-Hexan beschickten, wassergekühlten Säule chromatographiert. Mit Toluol/*n*-Hexan (1 + 1 Vol.-Teile) eluiert man **3** in einer dunkelroten Zone. Umkristallisieren aus *n*-Hexan/THF (5 + 1 Vol.-Teile) liefert 105 mg (92%) dunkelrotbraune, kurzzeitig luftstabile Kristalle, die sich ab 160°C zersetzen und mit roter Farbe in allen organischen Solventien löslich sind. — IR [$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 1963 st, 1925 st, 1918 st, 1878 st (KBr); 1981 st, 1941 sst, 1912 st, 1904 st (*n*-Hexan). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta(\text{CH}_3)$ 1.83 (s, 30H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Se}$ (565.4) Ber. C 50.98 H 5.35 Cr 18.4 Se 13.9
 Gef. C 50.89 H 5.44 Cr 18.4 Se 13.2
 Molmasse 566 (EI-MS; ^{52}Cr , ^{80}Se)

3. Dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)(selenoformaldehyd-Se,C)chrom (**4**): Eine Lösung von 600 mg (0.89 mmol) **2** in 20 ml Tetrahydrofuran wird bei -35°C mit 20 ml einer ca. 1 M etherischen Diazomethan-Lösung (Überschuß) versetzt. Nach 6 h läßt man die Reaktionslösung langsam erwärmen und rührt noch weitere 4 h bei Raumtemperatur. Man entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. und chromatographiert den Rückstand an einer mit Kieselgel (Akt. II–III)/*n*-Hexan beschickten, wassergekühlten Säule (1.5 × 45 cm). Mit Toluol/*n*-Hexan (1 + 1 Vol.-Teile) eluiert man **4** in einer blauen Zone. Mit Toluol folgt noch eine rote bis rotbraune Zone des Edukts **2** (ca. 200 mg). Umkristallisieren von **4** aus Pentan liefert 40 mg (10% bzgl. umgesetztes **2**) dunkelblaue Nadeln, die bei 50–60°C/1 Torr sublimieren und sich mit blauer Farbe in allen gebräuchlichen organischen Solventien sehr lösen. Die Substanz ist paramagnetisch. — IR [$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 1985 st, 1920 st (KBr); 1990 sst, 1932 st (*n*-Hexan); 1985 st, 1923 st (THF). — ESR: $g = 2.0229$, $a(^{53}\text{Cr}) = 14.4$ G (Tetrahydrofuran-Lösung; Meßtemperatur 210 K).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{CrO}_2\text{Se}$ (336.2) Ber. C 46.44 H 5.09 Cr 15.46 Se 23.48
 Gef. C 46.82 H 5.30 Cr 15.70 Se 23.24
 Molmasse 337 (EI- und FD-MS aus Toluol; ^{52}Cr , ^{80}Se)

CAS-Registry-Nummern

1: 91043-06-0 / 2: 100020-28-8 / 3: 100044-45-9 / 4: 100020-29-9

- ¹⁾ XXIV. Mitteil.: W. A. Herrmann, E. Voss und M. Flöel, J. Organomet. Chem. **297**, C 5 (1985).
²⁾ W. A. Herrmann, J. Rohrmann, H. Nöth, Ch. K. Narula, I. Bernal und M. Draux, J. Organomet. Chem. **284**, 189 (1985); **289**, C 26 (1985).
³⁾ L. Y. Goh, T. W. Hambley und G. B. Robertson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 1458.
⁴⁾ L. Y. Goh, Ch. Wei und E. Sinn, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1985**, 462.
⁵⁾ W. A. Herrmann, J. Rohrmann, M. L. Ziegler und Th. Zahn, J. Organomet. Chem. **273**, 221 (1984).
⁶⁾ N. Kuhn und H. Schumann, J. Organomet. Chem. **276**, 55 (1984).
⁷⁾ T. J. Collins und W. R. Roper, J. Organomet. Chem. **159**, 73 (1978).
⁸⁾ W. Paul und H. Werner, Angew. Chem. **95**, 333 (1983); Angew. Chem. Suppl. **1983**, 396.
⁹⁾ F. B. McCormick, Organometallics **3**, 1924 (1984).
¹⁰⁾ H. Werner, L. Hofmann, J. Wolf und G. Müller, J. Organomet. Chem. **280**, C 55 (1985).
¹¹⁾ Ch. Elschenbroich, F. Gerson und F. Stohler, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6956 (1973).

[262/85]