

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, XXVII<sup>1)</sup>

## Redox-Reaktionen an Chrom – Selen-Dreifachbindungen

Jürgen Rohrmann<sup>a</sup>, Wolfgang A. Herrmann\*<sup>a</sup>, Eberhardt Herdtweck<sup>a</sup>,  
Jürgen Riede<sup>a</sup>, Manfred Ziegler<sup>b</sup> und Gertrud Sergeson<sup>b</sup>

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München<sup>a</sup>,

Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching, und

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>b</sup>,

Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 23. April 1986

Der Titelkomplex  $\mu$ -Selenido-bis[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)chrom] (**1**) reagiert mit Reduktionsmitteln wie Kaliumsuperoxid oder Cobaltocen zu neuartigen ein- und mehrkernigen Komplexsalzen. So ergibt  $\text{KO}_2$  in Gegenwart von [2.2.2]-Kryptand in Aceton-Lösung bei Raumtemperatur das Komplexsalz **5**, welches das einkernige Komplexanion  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-Se}_2)]^-$  enthält (Röntgenstrukturanalyse). Mit Cobaltocen ergibt **1** bei  $-30^\circ\text{C}$  in Tetrahydrofuran/Diethylether-Lösung das extrem sauerstoffempfindliche Komplexsalz **2**, in dem erstmals eine Organometall-Spezies mit planarem  $\text{Cr}_3\text{Se}$ -Mehrfachbindungssystem vorliegt (Röntgenstrukturanalyse). **2** zerfällt bei Raumtemperatur unter Bildung des tetrameren Selen-Komplexes **3** der Zusammensetzung  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{CrSe}]_4$  ( $\text{Cr}_4\text{Se}_4$ -Cubanstruktur) und in den salzartigen Komplex  $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+ [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$  (**4**; Röntgenstrukturanalyse).

### Multiple Bonds Between Main Group Elements and Transition Metals, XXVII<sup>1)</sup>

#### Redox Reactions of Chromium-Selenium Triple Bonds

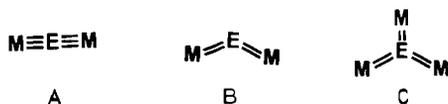
The title complex  $\mu$ -selenido-bis[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)chromium] (**1**) reacts with reducing agents such as potassium superoxide and cobaltocene to yield novel mono- and multinuclear ionic complexes. Thus, compound **5** results from treatment of **1** with  $\text{KO}_2$  in the presence of [2.2.2]-cryptand in a solution of acetone; **5** contains the mononuclear complex anion  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-Se}_2)]^-$  (X-ray structure). In the reaction with cobaltocene, conducted in tetrahydrofuran/diethyl ether solution at  $-30^\circ\text{C}$ , **1** is converted into the extremely oxygen-sensitive ionic compound **2** which, for the first time, reveals an organometallic species containing a planar  $\text{Cr}_3\text{Se}$ -multiple bond system (X-Ray structure); **2** decomposes at room temperature to give both the tetrameric selenium complex **3** of composition  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{CrSe}]_4$  ( $\text{Cr}_4\text{Se}_4$  cubane-type structure) and the ionic compound  $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+ [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$  (**4**; X-Ray structure).

Mehrfachbindungen zählen zu den reaktivsten Bausteinen in chemischen Verbindungen und stehen deshalb schon immer im Blickpunkt des präparativ arbeitenden Chemikers. Obwohl in der metallorganischen Chemie auf dem Gebiet der

Metall-Metall-Mehrfachbindungen seit dem Jahre 1964 eine anhaltend stürmische Entwicklung zu beobachten ist, erregten Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallen und substituentenfreien Hauptgruppenelementen erst 15 Jahre später allgemeine Aufmerksamkeit<sup>2)</sup>. Heute steht eine Vielzahl von Komplexen dieses Typs zur Verfügung, vorzugsweise solche mit elektropositiveren Elementen der vierten bis sechsten Hauptgruppe<sup>2)</sup>. Die bisher wenig untersuchte Reaktivität dieser neuartigen Organometall-Verbindungen wird derzeit von uns ausgelotet; erste Studien legten bereits eine enge Querbeziehung zur Chemie der Metall-Metall-Mehrfachbindungen offen<sup>2,3)</sup>. Vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Verhalten des Musterkomplexes  $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$  (**1**) gegenüber Reduktionsmitteln und beschreibt das erste Beispiel eines planaren  $\text{M}_3\text{Se}$ -Mehrfachbindungssystems ( $\text{M}$  = Übergangsmetall).

### A. Präparative Ergebnisse

Gehen wie in Komplexen des Typs A–C von Elementen der sechsten Hauptgruppe Mehrfachbindungen zu Übergangsmetallen aus, so resultiert daraus eine besondere Elektronenarmut an den substituentenfreien Brückenatomen; oft ist das Hauptgruppenelement (A und C) unter Einbeziehung seiner sämtlichen Valenzelektronen an die Übergangsmetallfragmente gebunden. Die ungesättigte Bindungssituation ist auch elektrochemisch dokumentierbar. So lassen die Cyclovoltammogramme von Komplexen dieser Substanzklasse häufig auf zwei aufeinanderfolgende, reversible ( $\Delta E = 60$  mV) oder zumindest quasi-reversible ( $\Delta E < 90$  mV) Einelektronen-Reduktionsschritte schließen (Abb. 1 und 2)<sup>4)</sup>.



Beispielhaft sei hier die Verbindung  $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$  (**1**; Typ A) herausgegriffen: Das Cyclovoltammogramm (Abb. 2) zeigt für die zweistufige Reduktion  $\mathbf{1} \rightarrow [\mathbf{1}]^{\cdot-} \rightarrow [\mathbf{1}]^{2-}$  jeweils nahezu reversible Halbstufenpotentiale;  $E_{1/2}(\text{I}) = -0.72$  V ( $\Delta E = 65$  mV) und  $E_{1/2}(\text{II}) = -1.40$  V ( $\Delta E = 70$  mV). Behandlung mit Kalium und [2.2.2]-Kryptand (Kryptofix 222) in Methylnetrahydrofuran bei Raumtemperatur bewirkt einen Farbumschlag von orangefarben nach grün, worauf sich bei  $g = 2.024$  (!) ein nicht weiter aufgelöstes ESR-Signal registrieren läßt.

Selektiver verläuft die Reduktion mit Cobaltocen, dessen zu  $E_{1/2}[\text{Cp}_2\text{Co}^+/\text{Cp}_2\text{Co}] = -0.77$  V (DMF)<sup>5)</sup> ermitteltes Halbstufenpotential grundsätzlich nur die Erzeugung des Radikalanions aus **1** erlaubt. Bei Umsetzung dieses Reduktionsmittels mit dem Selenido-Komplex **1** in Tetrahydrofuran/Diethylether bei  $-30^\circ\text{C}$  kann zwar nicht das nach den elektrochemischen Daten zu erwartende Radikal-Anion isoliert werden, dafür aber gemäß Schema 1 ein dunkelgrünes, mehrkerniges Komplexsalz der unerwarteten Zusammensetzung  $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Cr}_3(\text{CO})_6\text{Se}]^-$  (**2**). Nach Ausweis einer Röntgenstrukturanalyse weist das diamagnetische Komplexanion von **2** erstmals ein planares  $\text{Cr}_3\text{Se}$ -

Mehrfachbindungssystem auf (siehe Kapitel B) und repräsentiert somit eine neue Koordinationsart für die Elemente der sechsten Hauptgruppe<sup>2)</sup>.

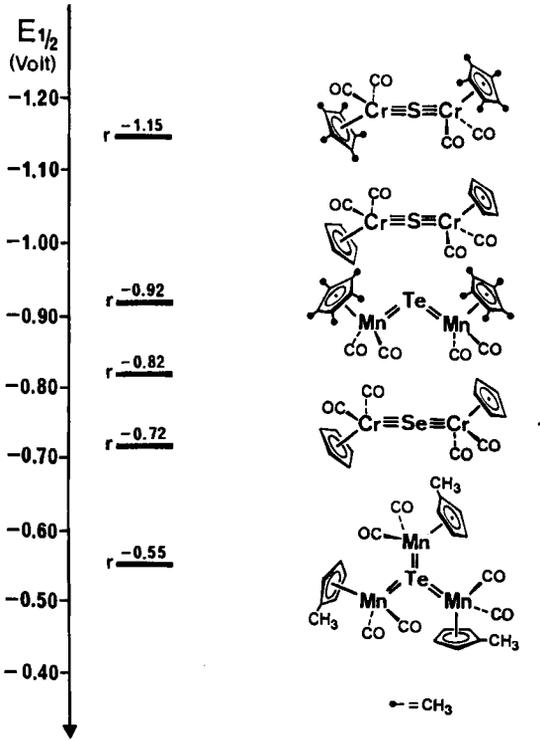


Abb. 1. Ausschnitt aus einer elektrochemischen Spannungsreihe von Komplexen mit substituentenfreien Hauptgruppenelementen. Die Potentiale wurden unter aprotischen Bedingungen unter Argon-Schutz in Dimethylformamid/0.1 M  $(C_4H_9)_4N^+ClO_4^-$  vs. SCE bei  $v = 100$  mV/s<sup>4)</sup> erhalten

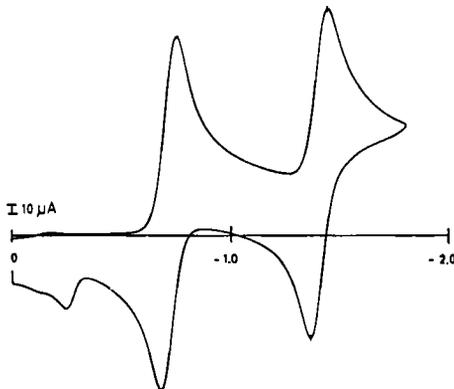
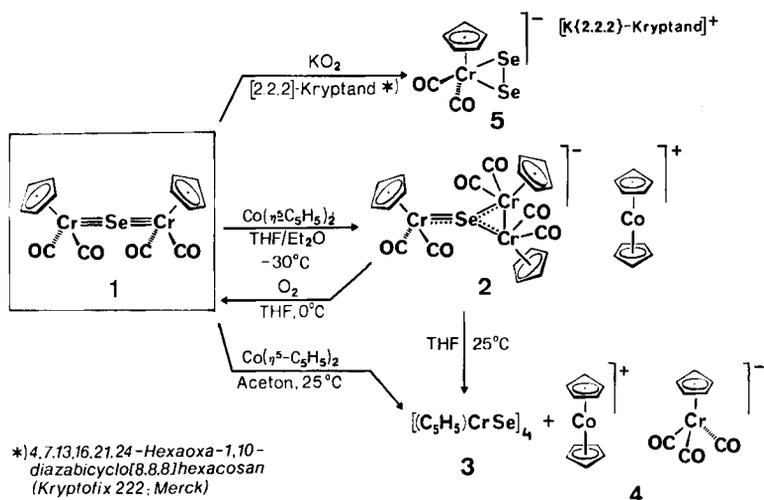


Abb. 2. Cyclovoltammogramm von 1, aufgenommen in Dimethylformamid/0.1 M  $(C_4H_9)_4N^+ClO_4^-$  vs. SCE bei  $v = 100$  mV/s<sup>4)</sup>

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weisen für das dreikernige Anion von **2** eine fluktuierende Molekülgeometrie nach. Bei  $-80^\circ\text{C}$  erscheinen drei gut aufgelöste, scharfe  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signale, von denen zwei bei Temperaturerhöhung breiter werden und sich ab  $-50^\circ\text{C}$  zu einer Linie vereinigen. Dieser Befund ist mit einer *cis/trans*-Isomerisierung im Zweikernfragment  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$  verträglich. Das Auftreten eines scharfen Signals für die exocyclische  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2$ -Einheit bei allen Meßtemperaturen weist auf freie Drehbarkeit dieses Strukturelements um die zugehörige CrSe-Bindung hin.

Verbindung **2** ist in Lösung überaus sauerstoffempfindlich und läßt sich durch Luft teilweise zum Ausgangskomplex **1** rückeroxidieren. Bei Raumtemperatur ist **2** selbst im kristallisierten Zustand nur kurzzeitig stabil. In Lösung tritt sofortige Zersetzung zum Komplexsalz  $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$  (**4**) (siehe Kapitel C) und einer unlöslichen, schwarzen Verbindung der Formel  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{CrSe}]_4$  (**3**) mit  $\text{Cr}_4\text{Se}_4$ -Cubanstruktur ein<sup>33</sup>). Zur einfacheren Darstellung von **3** kann auf eine Isolierung des instabilen Komplexsalzes **2** verzichtet werden, da die Einwirkung von Cobaltocen auf den Selenido-Komplex **1** in Aceton-Lösung bei Raumtemperatur bei den Abbauprodukten **3** und **4** endet.

Schema 1



Als weiteres selektives Reduktionsmittel bot sich in aprotischen Systemen Kaliumsuperoxid an ( $E_{1/2}[\text{O}_2/\text{O}_2^-] = -0.83\text{ V}$ ; DMF)<sup>6)</sup>. Das in organischen Solventien unlösliche  $\text{KO}_2$  läßt sich durch lipophile Komplexbildung des Kations mit Kronenethern oder Kryptanden leicht in Lösung bringen. Einwirkung von  $\text{KO}_2$  auf den Titelkomplex **1** in Aceton-Lösung führt in Gegenwart von [2.2.2]-Kryptand (Kryptofix 222) zu sofortiger Reaktion, die aber ebensowenig wie im vorausgegangenen Fall auf der Stufe des erwarteten Radikalanions  $[\text{1}]^{\cdot-}$  anhält. Als Produkte treten hier ebenfalls das Komplexanion  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$  sowie der

neue Diselenido-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-Se}_2)]^-$  (**5**) auf; in beiden Fällen liegt als Gegenion das komplexierte Alkalimetall-Ion vor. Nach der Röntgenstrukturanalyse besitzt das Anion von **5** einen  $\eta^2$ -gebundenen  $\text{Se}_2$ -Liganden (Kapitel D).

Die Produktspektren beider Redox-Reaktionen zeigen, daß die Einelektronenreduktion von **1** Sekundärreaktionen nach sich zieht, die je nach dem verwendeten Reagens zu einkernigen oder mehrkernigen Komplexanionen führen. Hieraus folgt, daß Ergebnisse cyclovoltammetrischer Messungen nicht notwendigerweise präparativ verifizierbar sind.

## B. Molekülstruktur des Komplexanions von **2**

Das Komplexsalz **2** kristallisiert aus Tetrahydrofuran/Diethylether bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einem Molekül THF in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Ausgewählte Molekülparameter sind in Tab. 1 aufgelistet<sup>7)</sup>. Aufgrund ausgeprägter thermischer Unbeständigkeit wurde der Kristall bei  $-50^\circ\text{C}$  vermessen.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungsparameter des Komplexanions von **2**

Bindungslängen [pm]					
Se-Cr(1)	233.3(2)	Cr(1)-C(11...15)	216.5-223.5		
Se-Cr(2)	227.9(2)	Cr(2)-C(21...25)	218.7-223.4		
Se-Cr(3)	234.5(2)	Cr(3)-C(31...35)	218.2-223.3		
Cr(1)-Cr(3)	308.3(2)	C(1)-O(1)	117(1)		
Cr(1)-C(1)	183.2(9)	C(2)-O(2)	116(1)		
Cr(1)-C(2)	183.4(9)	C(3)-O(3)	117(1)		
Cr(2)-C(3)	182.6(9)	C(4)-O(4)	115(1)		
Cr(2)-C(4)	184.1(9)	C(5)-O(5)	119(1)		
Cr(3)-C(5)	182.3(9)	C(6)-O(6)	118(1)		
Cr(3)-C(6)	180.1(9)				
Bindungswinkel [grad]					
Cr(1)-Se-Cr(2)	138.0(2)	Se-Cr(3)-C(5)	110.5(4)		
Cr(1)-Se-Cr(3)	82.6(1)	Se-Cr(3)-C(6)	87.0(3)		
Cr(2)-Se-Cr(3)	139.2(2)	Cr(1)-C(1)-O(1)	171.2(8)		
Se-Cr(1)-C(1)	113.3(3)	Cr(1)-C(2)-O(2)	177.5(8)		
Se-Cr(1)-C(2)	85.9(3)	Cr(2)-C(3)-O(3)	174.7(8)		
C(1)-Cr(1)-C(2)	82.9(4)	Cr(2)-C(4)-O(4)	176.6(8)		
Se-Cr(2)-C(3)	93.0(3)	Cr(3)-C(5)-O(5)	172.2(8)		
Se-Cr(2)-C(4)	95.8(3)	Cr(3)-C(6)-O(6)	177.0(8)		
C(3)-Cr(2)-C(4)	79.7(4)				
Beste Ebenen		Interplanarwinkel [grad]			
Ebene A	Cr(1) Cr(2) Cr(3)	B	C	D	
Ebene B	C(11) C(12) C(13) C(14) C(15)				
Ebene C	C(21) C(22) C(23) C(24) C(25)	Ebene A	137.4	87.7	141.8
Ebene D	C(31) C(32) C(33) C(34) C(35)	B		52.9	20.8
		C			69.9

Wie ein Blick auf Abb. 3 zeigt, liegt im Anion von **2** ein streng planares  $\text{Cr}_3\text{Se}$ -Ensemble vor, in dem zwei Chromatome über eine Einfachbindung miteinander verknüpft sind<sup>8)</sup>. Aufgrund der Metall-Metall-Wechselwirkung tritt am Brücken-

atom Selen eine Verzerrung der CrSeCr-Bindungswinkel ein ( $82.6(1)^\circ$  bzw.  $138.0(2)/139.2(2)^\circ$ ). Den exo- und endocyclischen CrSe-Bindungen lassen sich unterschiedlich hohe Mehrfachbindungsanteile zuordnen: Während die endocyclischen CrSe-Bindungen bei Längen von  $233.3(2)$  bzw.  $234.5(2)$  pm am ehesten als Doppelbindungen zu interpretieren sind, kommt der exocyclische CrSe-Abstand von  $227.9(2)$  pm einer Dreifachbindung nahe; diese Betrachtungsweise ist auch in Einklang mit der Edelgasregel. Als Vergleich können hier die im Startkomplex **1** vorliegenden CrSe-Dreifachbindungen mit  $220.6(1)$  bzw.  $221.1(1)$  pm herangezogen werden<sup>9</sup>. Einfachbindungen zwischen Chrom- und Selenatomen liegen im Bereich um  $260$  pm<sup>2,10</sup>. Ein weiteres Indiz ist die mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nachgewiesene freie Drehbarkeit der Baugruppen um die exocyclische Bindung, die den bindungstheoretischen Voraussagen für Dreifachbindungen zwischen Übergangsmetall- und Chalkogenatomen entspricht<sup>2,11</sup>. Betrachtet man die Gesamtstruktur, so ist eine strukturelle Analogie zum isoelektronischen Komplex  $(\mu_3\text{-Ge})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$  unverkennbar<sup>12</sup>. Bezüglich der Cr(1)–Se–Cr(3)-Ebene nehmen die beiden zugehörigen  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden *trans*-Stellung ein.

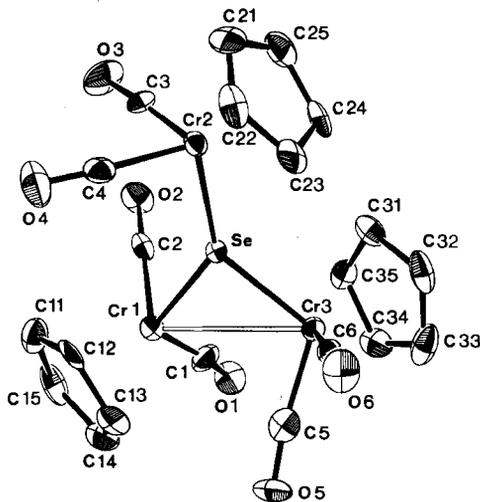
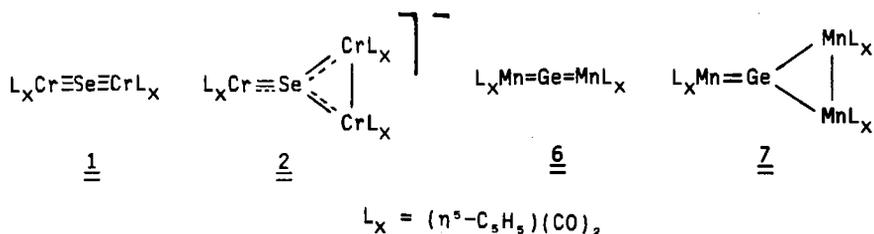


Abb. 3. ORTEP-Darstellung des Komplexanions der salzartigen Verbindung **2** im Kristall ( $-50^\circ\text{C}$ , ohne Wasserstoffatome)

Die konformative Einstellung der exocyclischen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2$ -Einheit führt zu angenäherter Orthogonalität des Cyclopentadienyl-Liganden relativ zur  $\text{Cr}_3\text{Se}$ -Ebene.

Unter Anwendung der Isolobal-Analogie<sup>13,14</sup> läßt sich die Struktur des Komplexanions wie folgt diskutieren: Während der lineare  $\text{Cr}_2\text{Se}$ -Komplex **1** isoelektronisch mit der  $\text{Mn}_2\text{Ge}$ -Verbindung **6** ist und in beiden Verbindungen ganz ähnliche Bindungsverhältnisse vorliegen<sup>2,11</sup>, ist das  $\text{Cr}_3\text{Se}$ -Anion von **2** isoelektronisch zur neutralen  $\text{Mn}_3\text{Ge}$ -Verbindung **7**. Da die  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2$ -Gruppe isolobal mit  $\text{CH}$ - und  $\text{CH}_2^+$ -Fragmenten sowie  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$  isolobal mit  $\text{CH}_2$ -Ein-

heiten sind, besteht wegen  $\text{Se} \leftrightarrow \text{C}^{2-} \leftrightarrow \text{CH}^-$  bzw.  $\text{Ge} \leftrightarrow \text{C}$  für das einfach geladene Komplexanion von **2** ebenso wie für **7** eine Isolobal-Beziehung zu *exo*-Methylen-cyclopropan<sup>13)</sup>.



### C. Molekülstruktur des Komplexsalzes **4**

Die Verbindung **4** kristallisiert aus Tetrahydrofuran/Diethylether in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 2 aufgelistet<sup>7)</sup>. Wie Abb. 4 zeigt, besitzt das im Salz vorliegende  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-Cr}(\text{CO})_3$ -Anion ohne Berücksichtigung des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden angenäherte  $\text{C}_3$ -Symmetrie und ist als Pseudotetraeder aufzufassen. Die Interligandwinkel des durch die Carbonylgruppen gebildeten basalen Ligandsatzes weichen geringfügig voneinander ab, was auf den Einfluß des Cobaltocenium-Gegenions zurückgeführt werden kann. Im wesentlichen decken sich die Bindungsparameter mit jenen des isoelektronischen, neutralen Halbsandwich-Komplexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ <sup>15)</sup>. Lediglich die CO-Bindungsabstände weisen infolge des anionischen Charakters eine Aufweitung um ca. 4 pm auf. Im Cobaltocenium-Gegenion findet man wie im Salz  $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+ [\text{ClO}_4]^-$ <sup>16a)</sup> Cobalt-Kohlenstoff-Bindungslängen im Bereich von 199–202 pm, die gegenüber jenen im ungeladenen Cobaltocen um ca. 8 pm verkürzt sind<sup>17)</sup>. Die beiden zueinander parallel angeordneten Fünfring-Liganden stehen auf Deckung und verleihen dem Molekül  $D_{5h}$ -Symmetrie. Die gleiche Konformation konnte für das Cobaltocenium-Ion auch im Komplexsalz **2** aufgefunden werden.

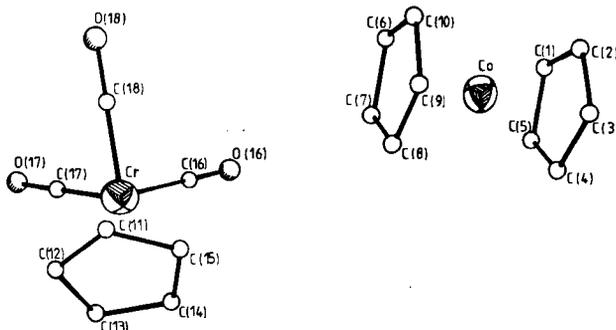


Abb. 4. Struktur des Komplexsalzes **4** im Kristall (ohne Wasserstoffatome)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Komplexsalzes 4

Bindungslängen [pm]			
Co-C(1...10)	199,4–202,8	Cr-C(11...15)	219,1–221,4
Cr-C(16)	179,1(9)	C(16)-O(16)	116(1)
Cr-C(17)	177,5(9)	C(17)-O(17)	119(1)
Cr-C(18)	180(1)	C(18)-O(18)	118(1)
Bindungswinkel [grad]			
C(16)-Cr-C(17)	91,8(4)	Cr-C(16)-O(16)	179(1)
C(17)-Cr-C(18)	86,1(4)	Cr-C(17)-O(17)	178(1)
C(16)-Cr-C(18)	91,3(5)	Cr-C(18)-O(18)	177(1)

Diese Abweichung von der sonst üblichen gestaffelten Anordnung – nachgewiesen in den Salzen  $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2][\text{ClO}_4]^{16)}$  und  $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_3\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})][\text{PF}_6]^{16b)}$  – kann infolge der geringen Rotationsbarrieren der Fünfring-Liganden<sup>17)</sup> auf Packungseffekte im Kristall zurückgeführt werden.

#### D. Molekülstruktur des Komplexsalzes 5

Das Komplexsalz 5 kristallisiert aus Tetrahydrofuran/Diethylether bei  $-30^\circ\text{C}$  in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 3 aufgelistet<sup>7)</sup>. Wie Abb. 5 verdeutlicht, weist das Anion von 5 einen  $\eta^2$ -gebundenen  $\text{Se}_2$ -Liganden auf und besitzt somit eine analoge Struktur wie die isoelektronischen Neutralkomplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-S}_2)$  und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-Se}_2)^{18)}$ . Der Se–Se-Abstand ist mit 229,1(1) pm erwartungsgemäß länger als im freien  $\text{Se}_2$ -Molekül (215,2(3) pm; Gasphase)<sup>19)</sup>, jedoch deutlich kürzer als im grauen Selen (237,3(5) pm)<sup>20)</sup>. Die Se–Se-Bindung besitzt somit noch deutlichen  $\pi$ -Bindungsanteil. Nach einer Korrelationstabelle von *Dahl*<sup>21)</sup> läßt sich eine Bindungsordnung von ca. 1,3 zuordnen. Die Chrom–Selen-Abstände von 252,9(1) bzw. 253,1(1) pm liegen im Bereich von Einfachbindungen<sup>2,10)</sup>. In erster

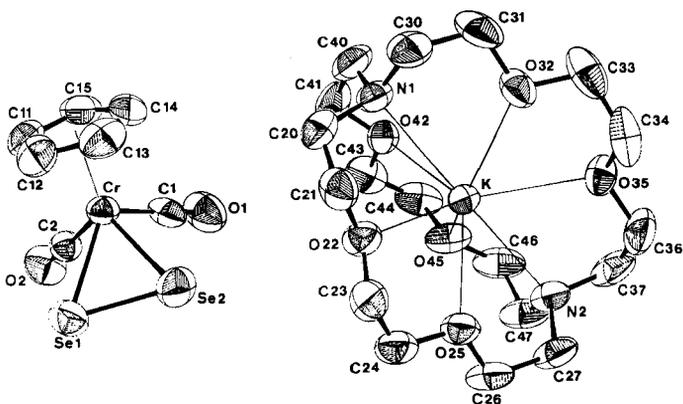


Abb. 5. ORTEP-Darstellung des Komplexsalzes 5 im Kristall (ohne Wasserstoffatome)

Näherung beschreibt der an das Chromatom fixierte Ligandsatz ( $C_5H_5$ ,  $2 CO$ ,  $Se_2$ ) ein verzerrt quadratisch-pyramidales Polyeder, wenn man dem Zentrum des Fünfring-Liganden die Position der Pyramidenspitze zuweist. Das Molekül besitzt eine Spiegelebene, auf der das Metallatom, das Zentrum des  $C_5H_5$ -Liganden und der Mittelpunkt der  $Se_2$ -Achse liegen.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsparameter des Komplexsalzes 5

Bindungslängen [pm]			
Se(1)-Se(2)	229.1(1)	K-N(1)	302.7(5)
Cr-Se(1)	252.9(1)	K-N(2)	299.2(5)
Cr-Se(2)	253.1(1)	K-O(22)	281.8(3)
Cr-C(1)	181.1(5)	K-O(25)	285.4(4)
Cr-C(2)	181.6(5)	K-O(32)	281.3(4)
Cr-C(11...15)	216.3-225.0	K-O(35)	284.4(4)
C(1)-O(1)	116.4(6)	K-O(42)	282.3(3)
C(2)-O(2)	114.4(6)	K-O(45)	281.4(4)
Bindungswinkel [grad]			
Se(2)-Se(1)-Cr	63.12(3)	Se(2)-Cr-C(1)	82.9(2)
Se(1)-Se(2)-Cr	63.04(3)	Se(2)-Cr-C(2)	115.6(2)
Se(1)-Cr-Se(2)	53.83(3)	Cr-C(1)-O(1)	175.8(5)
Se(1)-Cr-C(1)	117.9(2)	Cr-C(2)-O(2)	176.7(4)
Se(1)-Cr-C(2)	82.1(2)		

Im Komplexkation befindet sich das Kalium-Ion im Zentrum des bicyclischen Polyethers, der mit seinen insgesamt acht Heteroatomen (6 O, 2 N) an das eingeschlossene Kation koordiniert ist: Die ermittelten Bindungsparameter stimmen weitgehend mit jenen im röntgenstrukturanalytisch bereits früher charakterisierten Komplexsalz  $[K(2.2.2\text{-Kryptand})]^+ I^-$  überein<sup>22)</sup>.

Diese Arbeit erfuhr großzügige Unterstützung durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, den *Fonds der Chemischen Industrie*, die *Hoechst AG*, die *Chemischen Werke Hüls AG* und das *Bundesministerium für Forschung und Technologie*. Hierfür danken wir an dieser Stelle herzlich.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengstem Ausschluß von Sauerstoff und Wasser durchgeführt (absoluierte, stickstoffgesättigte Lösungsmittel; Schlenkrohr-Technik). Die Synthese der Ausgangsverbindungen Cobaltocen,  $Co(\eta^5-C_5H_5)_2$ , und  $(\mu-Se)[(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_2]_2$  (1) ist in Lit.<sup>23)</sup> bzw. <sup>9)</sup> beschrieben. Kaliumsuperoxid,  $KO_2$ , war ein Präparat der Fa. Sigma (Art.-Nr. P-0647) und Kryptofix 222 (4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan) ein Präparat der Fa. Merck (Art.-Nr. 810647). Bei der Säulenchromatographie wurde als stationäre Phase stickstoffgesättigtes Kieselgel 60 (Merck, Art.-Nr. 7734) verwendet.

1. *Bis*( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)cobalt-hexacarbonyltris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -selenido-trichromat (*Cr-Cr*) (2): Eine filtrierte Lösung von 1.00 g (5.29 mmol)  $Co(\eta^5-C_5H_5)_2$  in 10 ml Tetrahydrofuran wird bei  $-30^\circ C$  mit einer Lösung von 0.82 g (1.93 mmol) 1 in einem Gemisch aus 5 ml Tetrahydrofuran und 30 ml Diethylether versetzt. Nach einiger Zeit setzt

eine langsame Farbveränderung von rotbraun nach dunkelgrün mit nachfolgender Kristallabscheidung ein. Man beläßt das System etwa 25 d bei tiefer Temperatur ( $-30^{\circ}\text{C}$ ). Dann lassen sich ca. 500 mg (50% bzgl. Cr) des Komplexsalzes **2** als analysenreine, schwarze, glänzende Kristalle isolieren, die mit Diethylether gewaschen werden. Eine Umkristallisation ist mit Tetrahydrofuran/Diethylether (2:1 v/v) bei tiefen Temperaturen möglich. Die Substanz ist mit intensiv dunkelgrüner Farbe in Tetrahydrofuran und Aceton löslich, jedoch unlöslich in Diethylether. Lösungen sind außerordentlich luft- und wärmeempfindlich. Die Kristalle zersetzen sich bei Raumtemp. innerhalb einiger Stunden. — IR ( $\nu\text{CO}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1920 st, 1864 sst, 1820 st, 1805 st [KBr]; 1920 m, 1875 sst, 1853 sst, 1829 m, 1816 m [THF]. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $[\text{D}_6]$ Aceton,  $-80^{\circ}\text{C}$ ):  $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2^{\ddagger}$   $\delta = 5.93$  (s, 10H),  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Cr}_3(\text{CO})_6\text{Se}^-$  5.20 [s, 5H; *exo*-CpCr(CO) $_2$ ], 4.74 und 4.57 ( $2 \times$  s,  $2 \times$  5H; *endo*-CpCr(CO) $_2$ ).

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{CoCr}_3\text{O}_6\text{Se}$  (787.4) Ber. C 47.28 H 3.19 Cr 19.81 Co 7.48 O 12.19  
Gef. C 47.14 H 3.48 Cr 19.74 Co 7.60 O 11.48

2. *Oxidation des Komplexsalzes 2 mit Luftsauerstoff*: 100 mg (0.12 mmol) **2** werden bei  $0^{\circ}\text{C}$  in 15 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wird ca. 2 min an der Luft gerührt, bis die Farbe von dunkelgrün in dunkelrotbraun übergegangen ist. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Toluol auf eine mit Kieselgel (Akt. II–III)/*n*-Hexan belegte Fritte (2 cm Durchmesser) gegeben. Mit Toluol/*n*-Hexan (1:1 v/v) eluiert man in einer roten Zone ca. 20 mg des  $\mu$ -Selenido-Komplexes **1** (40% bzgl. Se). Die Charakterisierung erfolgte durch Vergleich der Infrarotspektren mit jenen authentischer Proben sowie massenspektrometrisch.

3. *Abbau des Komplexsalzes 2 bei Raumtemperatur*: Eine Lösung von 200 mg (0.47 mmol) **1** in 30 ml Aceton wird bei Raumtemp. mit einer Lösung von 180 mg (0.95 mmol)  $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  in 20 ml Aceton versetzt, wobei sofortige Farbänderung von rotbraun nach dunkelgrün eintritt. Nach 10–15 min setzt sich eine Kristallabscheidung ein. Nach 24 h wird die nunmehr olivfarbene Lösung dekantiert. Der feinkristalline, schwarze Niederschlag wird mit Aceton gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet. Man erhält ca. 30 mg (32% bzgl. Se) **3** als feine, schwarzglänzende Kristalle, die bis  $350^{\circ}\text{C}$  keinen Schmp. aufweisen und in allen gebräuchlichen organischen Solventien unlöslich sind. — IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3102 w, 1431 m, 1005 m, 802 sst.

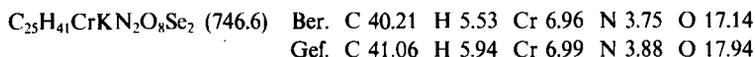
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrSe}]_4$  (784.1) Ber. C 30.63 H 2.57 Cr 26.52 Gef. C 31.47 H 2.86 Cr 25.75

Die olivfarbene Mutterlauge wird auf die Hälfte des Volumens eingengt und mit etwas Diethylether versetzt. Bei  $-30^{\circ}\text{C}$  kristallisieren aus der Lösung ca. 100 mg (27% bzgl. Cr) des Komplexsalzes **4** als schwarzglänzende, kurzzeitig luftstabile Nadeln, die sich in Tetrahydrofuran und Aceton mit blaßgelber Farbe lösen. Die Lösungen sind luftempfindlich. — IR ( $\nu\text{CO}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1892 st, 1880 st, 1760 sst [KBr]; 1900 st, 1782 sst [THF]. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $[\text{D}_6]$ Aceton,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^{\ddagger}$   $\delta = 5.94$  (s, 10H),  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$  4.34 [s, 5H].

Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der Infrarotspektren mit jenen authentischer Proben, die durch Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$  mit  $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  erhalten wurden<sup>24</sup>.

4. [2.2.2]-Kryptand-kalium-dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -diselenido)chromat (**5**): Eine Lösung von 100 mg (0.24 mmol) des  $\mu$ -Selenido-Komplexes **1** in 10 ml Aceton wird bei Raumtemp. unter magnetischem Rühren mit 35 mg (0.49 mmol) pulverisiertem Kalium-superoxid und 90 mg (0.24 mmol) Kryptofix 222 versetzt. Binnen 15 min findet eine Farbänderung der Reaktionsmischung von rotbraun nach olivgrün statt. Nach Filtrieren wird das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Das zurückbleibende dunkelgrüne Öl wird mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen und mit Tetrahydrofuran/Diethylether (1:2 v/v) aufgenommen. Die

dunkelgrüne Lösung wird nach Filtrieren der Kristallisation bei  $-30^{\circ}\text{C}$  überlassen. Es kristallisieren zuerst grüne Blättchen des Komplexsalzes **5**, die nochmals aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch umkristallisiert werden. Man erhält ca. 30 mg (25% bzgl. Se) **5** als schwarzgrüne Rhomben, die in Tetrahydrofuran und Aceton mit blaßgrüner Farbe löslich sind. Die Lösungen sind luftempfindlich. — IR ( $\nu\text{CO}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1884 st, 1808 st [KBr]. —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\text{C}_5\text{H}_5$   $\delta = 3.63$  (s, 5H),  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$  2.6–3.6 (m, 36H).



Aus der olivgrünen Mutterlauge kristallisieren bei weiterer Zugabe von Diethylether bei  $-30^{\circ}\text{C}$  blaßgrüne Kristalle des Komplexsalzes  $[\text{K}[2.2.2]\text{-Kryptand}]^+[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$  aus. — IR ( $\nu\text{CO}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1890 st, 1769 sst, 1760 sst [KBr]; 1893 st, 1776 sst [THF]. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der Infrarotspektren mit jenen des Komplexsalzes **4** bzw. mit  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$  <sup>25)</sup>.

Tab. 4. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$  Bruchteile der Zellkanten) und thermische Parameter  $U_{\text{equiv}}$  ( $\cdot 10^4$ ) des Komplexsalzes **2**

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{equiv}}^*)$	Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{equiv}}^*)$
Se	1735(1)	1298(1)	4192(0)	171(4)	C(23)	2814(7)	-582(5)	4660(6)	353(51)
Co	3086(1)	-3714(1)	5948(1)	255(6)	C(24)	2053(7)	-505(5)	5138(5)	264(46)
C(1)	1258(1)	2583(1)	3612(1)	204(7)	C(25)	1211(7)	-974(6)	4761(6)	382(55)
C(2)	1413(1)	-40(1)	3834(1)	200(7)	C(31)	1634(7)	1488(5)	6158(5)	285(47)
C(3)	2592(1)	2080(1)	5348(1)	200(7)	C(32)	2683(7)	1489(6)	6589(5)	386(54)
O(1)	882(5)	3883(4)	4808(3)	346(34)	C(33)	2998(7)	2329(7)	6700(5)	438(56)
O(2)	-930(5)	2141(4)	3688(3)	360(34)	C(34)	2155(7)	2834(6)	6343(5)	303(48)
O(3)	-838(5)	2731(4)	3067(4)	486(40)	C(35)	1308(6)	2299(5)	5997(5)	266(45)
O(4)	1368(6)	162(4)	2000(4)	493(41)	C(41)	2518(9)	-4545(7)	5031(7)	656(76)
O(5)	3670(5)	3563(4)	4850(4)	400(37)	C(42)	2973(8)	-4948(6)	5823(7)	541(66)
O(6)	4570(5)	1262(4)	5203(3)	436(37)	C(43)	2452(7)	-4701(6)	6428(6)	448(57)
C(11)	1076(7)	3343(6)	4396(5)	321(49)	C(44)	6159(7)	-4150(6)	6059(6)	379(51)
C(2)	-79(7)	2295(5)	3652(5)	215(43)	C(45)	1706(7)	-4040(6)	5209(6)	437(55)
C(3)	28(7)	145(5)	3403(5)	269(47)	C(51)	4619(7)	-3437(5)	6201(6)	356(50)
C(4)	1418(7)	91(5)	2710(6)	292(48)	C(52)	4093(8)	-2961(6)	5551(6)	448(57)
C(5)	3196(6)	2977(6)	4992(5)	283(48)	C(53)	3301(8)	-2511(6)	5789(6)	459(56)
C(6)	3773(6)	1567(5)	5252(5)	220(42)	C(54)	3396(7)	-2679(5)	6653(6)	377(52)
C(11)	957(7)	2561(6)	2211(5)	345(51)	C(55)	4195(7)	-3262(6)	6902(5)	395(52)
C(12)	1933(7)	2255(6)	2509(5)	301(49)	O(60)	4422(5)	-117(4)	7456(4)	539(42)
C(13)	2565(7)	2861(6)	2978(5)	302(49)	C(61)	5012(9)	520(7)	1833(6)	639(72)
C(14)	1946(8)	3542(5)	2993(6)	377(55)	C(62)	4356(9)	1160(7)	2130(6)	635(69)
C(15)	940(8)	3382(6)	2515(5)	366(53)	C(63)	4355(9)	947(8)	3027(6)	706(74)
C(21)	1439(8)	-1359(5)	4059(6)	379(54)	C(64)	4625(9)	-430(7)	6700(6)	639(70)
C(22)	2434(8)	-1120(6)	3993(5)	364(52)					

\*  $U_{\text{equiv}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33} + 2 \times U_{13} \cdot \cos \beta)$ .

5. Röntgenstrukturanalyse des Komplexsalzes **2**: Schwarze quaderförmige Kristalle; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ; Gitterkonstanten:  $a = 1314.4(5)$ ,  $b = 1635.7(5)$ ,  $c = 1625.1(8)$  pm,  $\beta = 102.71(3)^{\circ}$ ,  $V = 3408 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ; empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von PSI-SCAN-Daten; linearer Absorptionskoeffizient  $\mu = 24.3$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1728$ ;  $d(\text{röntg.}) = 1.68$  g · cm<sup>-3</sup>; Syntex P<sub>2</sub>-Vierkreisdiffraktometer, Meßtemp.  $-50^{\circ}\text{C}$ , Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\omega$ -scan ( $\Delta\omega = 1.0^{\circ}/\text{min}$ ;  $2^{\circ} \leq \Theta \leq 24^{\circ}$ ),  $t(\text{max}) = 60$  s;  $h(0/15)$ ,  $k(0/18)$ ,  $l(-18/18)$ ; 5821 gemessene Reflexe, davon 1494 mit  $F_o \geq 2.5 \sigma(F_o)$ , 4157 unabhängige Reflexe. Strukturlösung mit direkten Methoden; alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome auf idealen Positionen berechnet und in die Struk-

turfaktorenberechnung einbezogen; 437 Parameter in zwei Blöcken;  $R = 0.064$ ;  $R_w = 0.053$  ( $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$ ). Strukturlösung und -verfeinerung siehe Lit.<sup>26-30</sup>. Atomkoordinaten s. Tab. 4.

Tab. 5. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$  Bruchteile der Zellkanten) und thermische Parameter  $U_{\text{equiv}}$  ( $\cdot 10^4$ ) des Komplexsalzes 4

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{equiv}}^*$	Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{equiv}}^*$
Co	504(1)	7217(1)	5016(1)	382(5)	C(5)	1259(13)	6783(6)	6480(7)	629(47)
Cr	5102(2)	5155(1)	2097(1)	426(6)	C(6)	2035(11)	7661(7)	4217(6)	754(47)
C(16)	5891(12)	5451(7)	3433(7)	859(52)	C(7)	2107(12)	6726(7)	4264(7)	912(55)
O(16)	6421(10)	5642(6)	4300(5)	1511(48)	C(8)	473(22)	6461(9)	3789(9)	789(69)
C(17)	7142(10)	5039(6)	1960(6)	379(37)	C(9)	-544(13)	7172(12)	3476(7)	708(52)
O(17)	8493(7)	4988(4)	1847(5)	692(31)	C(10)	429(11)	7932(7)	3741(6)	733(49)
C(18)	5215(11)	6297(6)	1710(8)	549(46)	C(11)	2664(10)	4897(6)	1009(7)	592(41)
O(18)	5336(8)	7037(4)	1430(6)	810(35)	C(12)	3728(12)	4275(7)	8363(8)	581(48)
C(11)	1261(10)	7717(7)	6467(5)	568(38)	C(13)	4303(10)	3758(6)	1723(8)	600(47)
C(2)	-335(12)	7991(7)	5985(7)	568(47)	C(14)	3551(12)	4073(7)	2468(8)	630(50)
C(3)	-1356(11)	7248(8)	5698(7)	584(44)	C(15)	2526(10)	4787(7)	2008(8)	589(47)
C(4)	-364(14)	6497(7)	6007(7)	620(52)					

\* $U_{\text{equiv}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten  $U$ -Matrix.

Tab. 6. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$  Bruchteile der Zellkanten) und thermische Parameter  $B_{\text{equiv}}$  des Komplexsalzes 5

Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{equiv}}^*$	Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{equiv}}^*$
Se(1)	1526(1)	4216(1)	1510(1)	5.46(2)	C(15)	-617(6)	945(5)	1234(4)	5.6(2)
Se(2)	2985(1)	2693(1)	1470(1)	5.62(2)	C(20)	3568(5)	-1188(5)	1481(4)	5.6(2)
Cr	706(1)	2112(1)	1681(1)	3.67(2)	C(21)	4624(6)	-322(5)	1336(5)	5.8(2)
K	5926(1)	-2535(1)	3252(1)	3.42(3)	C(23)	5928(6)	672(5)	2196(5)	6.2(2)
O(1)	1513(4)	249(4)	3318(3)	7.1(1)	C(24)	6472(6)	636(5)	3156(5)	6.4(2)
O(2)	-787(4)	2780(4)	3429(3)	6.2(1)	C(26)	7913(6)	-404(5)	4215(4)	5.5(2)
O(22)	5102(3)	-291(3)	2264(3)	5.0(1)	C(27)	8674(5)	-1549(5)	4401(4)	5.7(2)
O(25)	7230(3)	-409(3)	3368(3)	4.9(1)	C(30)	4477(6)	-2953(6)	914(4)	6.4(2)
O(32)	6303(4)	-3802(3)	1651(3)	5.4(1)	C(31)	5275(7)	-4072(5)	1162(4)	6.6(2)
O(35)	7986(3)	-4172(3)	3131(3)	4.7(1)	C(33)	7240(7)	-4705(5)	1684(4)	6.5(2)
O(42)	3469(3)	-3266(3)	3940(3)	4.5(9)	C(34)	8328(6)	-4337(6)	2148(5)	6.7(2)
O(45)	5231(4)	-2989(3)	5304(3)	5.3(1)	C(36)	9037(6)	-3910(6)	3609(6)	6.9(2)
N(1)	3961(4)	-2453(4)	1783(3)	4.6(1)	C(37)	8664(6)	-3697(6)	4630(5)	6.9(2)
N(2)	7890(4)	-2622(4)	4687(3)	4.7(1)	C(40)	2912(6)	-3152(5)	2278(5)	6.4(2)
C(1)	1244(6)	986(5)	2666(4)	4.7(1)	C(41)	2512(5)	-2927(6)	3301(5)	6.7(2)
C(2)	-202(5)	2557(4)	2744(4)	3.9(1)	C(43)	3143(6)	-3040(6)	4918(5)	6.8(2)
C(11)	-995(5)	2130(5)	901(4)	5.2(2)	C(44)	4087(6)	-3571(5)	5596(4)	6.3(2)
C(12)	-76(6)	2661(5)	198(4)	5.6(2)	C(46)	6180(7)	-3457(5)	5934(4)	6.5(2)
C(13)	889(6)	1816(6)	102(4)	5.9(2)	C(47)	7299(6)	-2680(6)	5700(4)	6.6(2)
C(14)	554(6)	765(5)	739(4)	6.1(2)					

\* $B_{\text{equiv}}$  In  $\text{\AA}^2$ ; nach Internat. Tab. Vol. IV, Sect. 5.2.2.7.

6. Röntgenstrukturanalyse des Komplexsalzes 4: Kristallgröße:  $0.1 \times 0.1 \times 0.1$  mm; Kristallhabitus: stäbchenförmig;  $d(\text{röntg.}) = 1.60 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $F(000) = 792$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ; Gitterkonstanten:  $a = 836.9(2)$ ,  $b = 1491.5(4)$ ,  $c = 1346.7(4)$  pm,  $\beta = 106.11(2)^\circ$ ;  $V = 1614.6 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ; linearer Absorptionskoeffizient  $\mu = 16.93 \text{ cm}^{-1}$ ; optimale Kristalldicke  $t = 0.118 \text{ cm}$ ; systematische Auslöschungen:  $h0l$ , ( $l = 2n + 1$ ),  $0k0$  ( $h = 2n + 1$ ); 1377 vermessene Reflexe, davon 1175 voneinander unabhängige Reflexe mit

$I \geq 2.5\sigma(I)$  (Syntex P3-Vierkreisdiffraktometer; Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 71.069$  pm; Meßbereich:  $3^{\circ} \leq 2\Theta \leq 50^{\circ}$ );  $R(\text{isotrop}) = 0.086$ ;  $R(\text{anisotrop}) = 0.054$ ;  $R_w = \Sigma ||F_c| - |F_o|| \sqrt{w} / \Sigma F_o \sqrt{w} = 0.042$  ( $w = 1/\sigma^2(F)$ ). Strukturlösung und -verfeinerung vgl. Lit.<sup>31,32</sup>. Atomkoordinaten s. Tab. 5.

7. Röntgenstrukturanalyse des Komplexsalzes 5: Dunkelgrüne, prismatische Kristalle,  $0.16 \times 0.22 \times 0.10$  mm; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ , IT-Nr. 2;  $a = 1072.1(2)$ ,  $b = 1129.6(1)$ ,  $c = 1372.5(3)$  pm,  $\alpha = 80.29(2)$ ,  $\beta = 85.08(3)$ ,  $\gamma = 88.05(1)^{\circ}$ ,  $V = 1632 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ;  $M = 746.6$ ;  $T = 22^{\circ}\text{C}$ ;  $d(\text{röntg.}) = 1.519$  g · cm<sup>-3</sup>;  $F(000) = 760$ ; CAD 4 (ENRAF-NONIUS), Graphit-Monochromator,  $\lambda = 0.7107$  Å (Mo- $K_{\alpha}$ ), Meßbereich:  $1^{\circ} \leq \Theta \leq 20^{\circ}$ ,  $T(\text{max}) = 90$  s,  $h(-10/10)$ ,  $k(-10/10)$ ,  $l(-13/13)$ , 6051 gemessene Reflexe, davon 1885 unbeobachtet mit  $I < 1.0\sigma(I)$ , 2291 unabhängige Reflexe mit  $I > 1.0\sigma(I)$ ; Strukturlösung nach Patterson-Methode und direkten Methoden; alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome auf ideale Position berechnet und in die Strukturfaktorenberechnung einbezogen; Numerische Flächenabsorption auf der Basis von 6 indizierten Flächen,  $\mu = 27.20$  cm<sup>-1</sup>;  $R = \Sigma (|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o| = 0.032$ ;  $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2} = 0.033$ ;  $\text{GOF} = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO-NV})]^{1/2} = 1.051$ ;  $\Delta e_0/\text{Å}^3 = 0.38$ ; Lit.<sup>26-30</sup>. Atomkoordinaten s. Tab. 6.

CAS-Registry-Nummern

1: 91043-03-7 / 2: 101953-13-3 / 3: 98584-40-8 / 4: 101953-14-4 / 5: 105020-34-6 / Co( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>: 1277-43-6 / [K[2.2.2]-Kryptand]<sup>+</sup>[ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>: 105020-36-8

- <sup>1)</sup> XXVI. Mitteilung: W. A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, H. Bock und A. Veltmann, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3134 (1986).
- <sup>2)</sup> Übersicht: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **98**, 57 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 56 (1986).
- <sup>3)</sup> W. A. Herrmann und J. Rohrmann, unveröffentlichte Ergebnisse 1986; vgl. J. Rohrmann, Dissertation, Technische Universität München 1986.
- <sup>4)</sup> A. Veltmann, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1984.
- <sup>5)</sup> N. El Murr und E. Laviron, *Tetrahedron Lett.* **11**, 875 (1975).
- <sup>6)</sup> H. Bock und D. Jaculi, *Angew. Chem.* **96**, 298 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 305 (1984).
- <sup>7)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 51882 (2) und CSD 51956 (4, 5), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>8)</sup> W. A. Herrmann, J. Rohrmann, M. L. Ziegler und Th. Zahn, *J. Organomet. Chem.* **273**, 221 (1984) (Fußnote 28).
- <sup>9)</sup> 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).
- <sup>10)</sup> H. Fischer, E. O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, U. Schubert und K. Ackermann, *Chem. Ber.* **114**, 3220 (1981).
- <sup>11)</sup> N. M. Kostic und R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.* **233**, 337 (1982).
- <sup>12)</sup> W. Gäde und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **213**, 451 (1981).
- <sup>13)</sup> Zusammenfassung: R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94**, 725 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 711 (1982) (Nobel-Vortrag).

- <sup>14)</sup> Zusammenfassung: *F. G. A. Stone*, *Angew. Chem.* **96**, 85 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 85 (1984).
- <sup>15)</sup> *A. F. Berndt* und *R. E. Marsh*, *Acta Cryst.* **16**, 118 (1963).
- <sup>16)</sup> <sup>16a)</sup> *E. Frasson*, *G. Bombieri* und *C. Panattoni*, *Acta Cryst., Sect. A* **16**, 68 (1963). — <sup>16b)</sup> *P. E. Riley* und *R. E. Davis*, *J. Organomet. Chem.* **152**, 209 (1978).
- <sup>17)</sup> *W. Bunder* und *E. Weiss*, *J. Organomet. Chem.* **92**, 65 (1975).
- <sup>18)</sup> *M. Herberhold*, *D. Reiner* und *U. Thewalt*, *Angew. Chem.* **95**, 1028 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 1000 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1343.
- <sup>19)</sup> <sup>19a)</sup> *S. P. Davis*, *Phys. Rev.* **93**, 1959 (1954). — <sup>19b)</sup> *L. R. Maxwell* und *V. M. Mosely*, *Phys. Rev.* **51**, 21 (1940).
- <sup>20)</sup> *P. Cherin* und *P. Unger*, *Inorg. Chem.* **6**, 1589 (1967).
- <sup>21)</sup> *C. F. Campana*, *F. Y.-K. Lo* und *L. F. Dahl*, *Inorg. Chem.* **18**, 3060 (1979).
- <sup>22)</sup> *D. Moras*, *B. Metz* und *R. Weiss*, *Acta Cryst., Sect. B* **29**, 383 (1973).
- <sup>23)</sup> *G. Wilkinson*, *F. A. Cotton* und *J. M. Birmingham*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2**, 95 (1956).
- <sup>24)</sup> <sup>24a)</sup> *A. Miyake*, *H. Kondo* und *M. Anoyama*, *Angew. Chem.* **81**, 498 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8** (1969). — <sup>24b)</sup> *E. O. Fischer* und *W. Hafner*, *Z. Naturforsch., Teil B* **10**, 140 (1955).
- <sup>25)</sup> *U. Behrens* und *F. Edelmann*, *J. Organomet. Chem.* **263**, 179 (1984).
- <sup>26)</sup> *B. A. Frenz*, *The ENRAF-NONIUS CAD4 SDP SYSTEM*, Computing in Crystallography, Delft University Press, Delft, Holland 1978.
- <sup>27)</sup> *M. Birkhahn* und *E. Herdtweck*, *PARAM*, ein Programm zur Verfeinerung von Gitterkonstanten aus dem XRAY76-SYSTEM, Universität Marburg (1979) und Techn. Univ. München (1986).
- <sup>28)</sup> *P. Main*, *MULTAN 11/82*, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, University of York, York, England 1982.
- <sup>29)</sup> *R. E. Schmidt*, *M. Birkhahn*, *W. Massa* und *E. Herdtweck*, *STRUX-II*, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Universität Marburg (1980) und Techn. Univ. München (1985).
- <sup>30)</sup> *C. K. Johnson*, *ORTEP*, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratories, Tennessee, USA 1965.
- <sup>31)</sup> *G. M. Sheldrick*, *SHELXTL* Programm, Version 1980, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen.
- <sup>32)</sup> *D. T. Cromer* und *J. T. Waber*, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch. Press, Birmingham 1974.
- <sup>33)</sup> *W. A. Herrmann*, *J. Rohrmann* und *E. Herdtweck*, unveröffentlichte Ergebnisse 1986.

[84/86]