

Pentamethylcyclopentadienyl-substituiertes Selenadiphosphiran und Selenatriphosphetan: Synthese, Struktur, Dynamik und einige Reaktionen[☆]

Peter Jutzi*, Norbert Brusdeilins, Hans-Georg Stammler und Beate Neumann

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld

Eingegangen am 22. Dezember 1993

Key Words: Selenadiphosphirane / Selenatriphosphetane / Molecular dynamics / Phosphacycles / Selenium compounds

Pentamethylcyclopentadienyl-Substituted Selenadiphosphirane and Selenatriphosphetane: Synthesis, Structure, Dynamic, and Some Reactions[☆]

1,2,3-Tris(pentamethylcyclopentadienyl)cyclotriphosphane (**1**) reacts with selenium to form the insertion product 2,3,4-tris(pentamethylcyclopentadienyl)selenatriphosphetane (**2**), which is trapped as the selenium-coordinated pentacarbonylchromium complex **4**. Compound **4** is the first isolated selenatriphosphetane complex. Reaction of **2** with selenium

yields 2,3-bis(pentamethylcyclopentadienyl)selenadiphosphirane (**3**). **3** replaces thf of Cr(CO)₅thf to give the chromium complex **5**. The reaction of **3** with K[Fe(CO)₂Cp*] leads to the substitution product **6** and the bicyclic phosphane **7**. The X-ray structures of **3** and **4** are presented. The dynamic behavior of **3–6** is discussed.

Drei- und viergliedrige Ringsysteme mit Phosphor und Selen sind bisher kaum untersucht worden. Das erste Selenadiphosphiran (*t*BuP)₂Se^[1] wurde von Baudler durch Umsetzung des Dichlordiphosphans (*t*BuPCL)₂ mit (Me₃Sn)₂Se dargestellt. Weitere Selenadiphosphirane wurden von Weber^[2] und Yoshifuji^[3] durch Umsetzung von Diphosphenen mit grauem Selen erhalten.

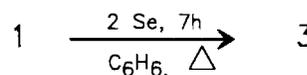
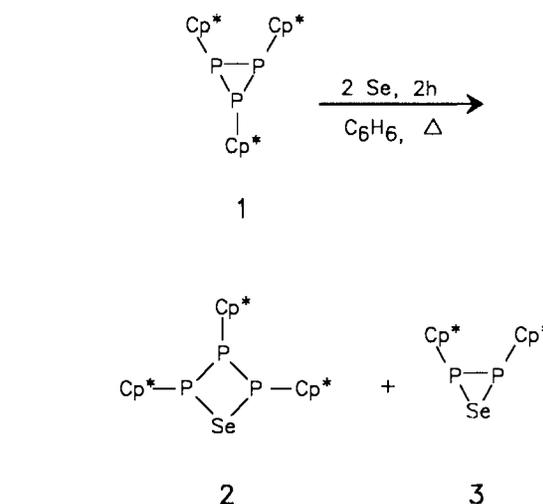
Viergliedrige Ringe aus drei Phosphor-Atomen und einem Selen-Atom konnten bisher nicht in reiner Form isoliert werden. Die einzigen bekannten Selenatriphosphetane (*t*BuP)₃Se^[1] und (*i*Pr₂NP)₃Se^[4] wurden nur durch ihre ³¹P-NMR-Spektren charakterisiert.

Wir berichten nun über ein Cp*-substituiertes (Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl) Selenadiphosphiran, ein Selenatriphosphetan und einige Reaktionen, die unsere Kenntnisse über diese Heterocyklen erweitern.

Synthesen von **2**, **3**, **4** und **5**

Das Ergebnis der Umsetzung des Tris(pentamethylcyclopentadienyl)cyclotriphosphans **1** mit grauem Selen hängt in starkem Maße von der Stöchiometrie der Reaktanden und von den Reaktionsbedingungen ab. Zweistündiges Erhitzen einer Lösung von **1**^[5] in Benzol mit zwei Äquivalenten grauem Selen führt zum Insertionsprodukt 2,3,4-Tris(pentamethylcyclopentadienyl)selenatriphosphetan (**2**). Daneben entstehen geringe Mengen 2,3-Bis(pentamethylcyclopentadienyl)selenadiphosphiran (**3**) und Zersetzungsprodukte unbekannter Struktur.

Die Reaktion muß mit einem Überschuß Selen durchgeführt werden, da sonst **1** in einer Konkurrenzreaktion zum bereits bekannten Thermolyseprodukt Cp*₃P₆^[6] reagiert. Als optimal erweist sich ein Verhältnis von **1**:Se wie 1:2. Ein größerer Selen-Überschuß führt zur verstärkten Bildung von **3**. Verlängert man die Reaktionszeit von zwei auf



sieben Stunden, dann erhält man Verbindung **3** in guter Ausbeute als Hauptprodukt.

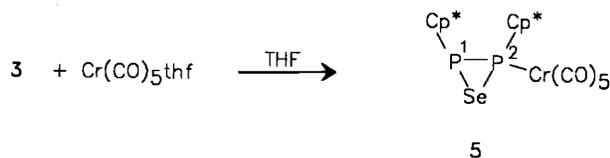
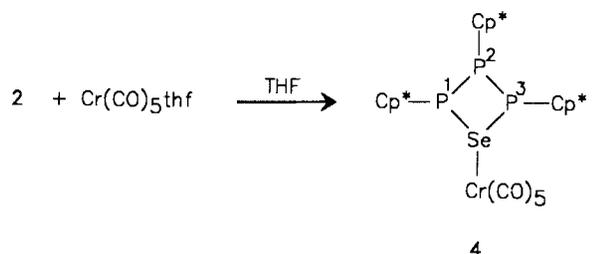
Für die Bildung von **3** aus **2** konnten wir zwei Reaktionswege nachweisen. Einerseits kann **2**, wie oben beschrieben, mit weiterem Selen zu **3** reagieren. Die Reaktion ist dann nach sieben Stunden beendet. Eine weitere Möglichkeit ist die thermolytische Bildung von **3** aus **2**. Diese Reaktion ist jedoch wesentlich langsamer als die Reaktion von **2** mit Selen. Trennt man das Selen nach zwei Stunden ab und erhitzt die verbleibende Lösung weitere fünf Stunden unter Rückfluß, dann haben sich nur 10% von **2** zu **3** umgesetzt. Die Thermolysereaktion ist erst nach einem Tag vollständig,

und neben **3** entstehen größere Mengen Zersetzungsprodukte.

Es ist uns allerdings nicht gelungen, **2** in reiner Form zu isolieren. Die Verbindung ist aber durch ihr ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Spektrum eindeutig charakterisiert.

3 ist ein blaßgelber fester Stoff, der in Toluol mäßig, in Ether und THF gut und in Hexan schlecht löslich ist. Die Verbindung ist kurzzeitig beständig gegen Luft.

Setzt man das die Verbindung **2** enthaltende Reaktionsgemisch mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{thf}$ um, dann gelingt es, den Pentacarbonylchrom-Komplex **4** analysenrein zu isolieren. Überraschenderweise ist das $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment an das Selen-Atom koordiniert. Normalerweise koordinieren Moleküle, die sowohl Phosphor- als auch Selen-Atome enthalten, über das Phosphor-Atom an ein Metallkomplexfragment^[7].



4 kristallisiert in orangefarbenen Kristallen; es ist luftstabil und in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Chloroform und Ethern gut und in Hexan mäßig löslich. Bemerkenswert ist die hohe Thermostabilität: erst zehnstündiges Erhitzen von **4** in Benzol führt zur Zersetzung in **2**, wenig **3**, Chrom und CO.

Auch **3** läßt sich durch Umsetzung mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{thf}$ in einen Pentacarbonylchrom-Komplex **5** überführen. **5** ist der erste Komplex eines Selenadiphosphirans. Im Gegensatz zu **4** ist das $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment in **5** an ein Phosphor-Atom gebunden.

5 ist ein grünes Pulver, das in Hexan mäßig, in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Chloroform und Ethern gut löslich ist. Die Verbindung ist kurzzeitig luftstabil.

Röntgenstrukturanalysen von **3** und **4**

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **3**. Die Cp^* -Reste sind *trans*-ständig zueinander angeordnet, das Molekül besitzt eine kristallographische C_2 -Achse, die durch das Selenatom und die Mitte der P–P-Bindung verläuft. Die P–P- und P–Se-Bindungsabstände entsprechen weitestgehend den Summen der Kovalenzradien für Einfachbindungen^[8].

Der Se–P(2)–P(1)- und der Se–P(1)–P(2)-Winkel betragen 61.0 bzw. 60.9° und sind somit um etwas mehr als 3° größer als im Thiadiphosphiran ($\text{Mes}^*\text{P}_2\text{S}$)^[9] ($\text{Mes}^* = 2,4,6$ -Tri-*tert*-butylphenyl). Die Bindungswinkel sind um ca. 2–3° kleiner als im Telluradiphosphiran ($\text{Cp}^*\text{P}_2\text{Te}$)^[10]. Der

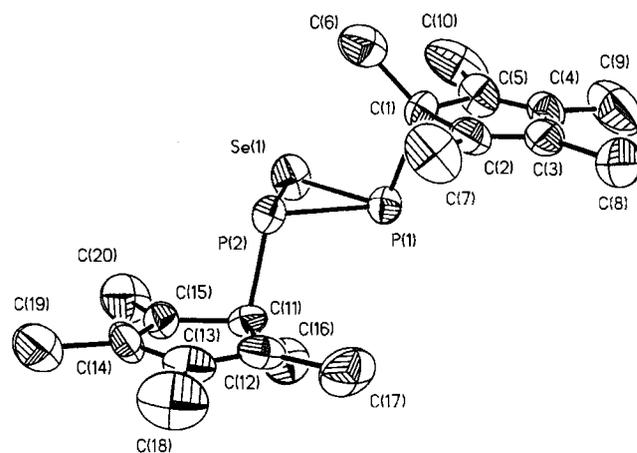


Abb. 1. Molekülstruktur von **3**; ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Se(1)–P(1) 2.268(2), Se(1)–P(2) 2.266(3), P(1)–P(2) 2.202(3), P(1)–C(1) 1.906(9), P(2)–C(11) 1.899(9); P(1)–Se(1)–P(2) 58.1(1), Se(1)–P(1)–P(2) 60.9(1), Se(1)–P(2)–P(1) 61.0(1), Se(1)–P(1)–C(1) 105.7(3)

C(1)–P(1)–P(2)-Winkel ist um 0.9° größer als der entsprechende Winkel im Diphosphen $\text{Cp}^*\text{P}=\text{PCp}^*$ ^[11].

Abb. 2 zeigt die Molekülstruktur von **4**. Sie macht deutlich, warum das $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment am Selen-Atom und nicht an einem der Phosphor-Atome koordiniert ist. Der P_3Se -Vierring wird durch die Cp^* -Reste sterisch derart abgeschirmt, daß an keinem der Phosphor-Atome eine Koordination möglich ist. Das $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment steht erwartungsgemäß *cis*-ständig zum Cp^* -Rest an P(2) und *trans*-ständig zu den Cp^* -Resten an P(1) und P(3).

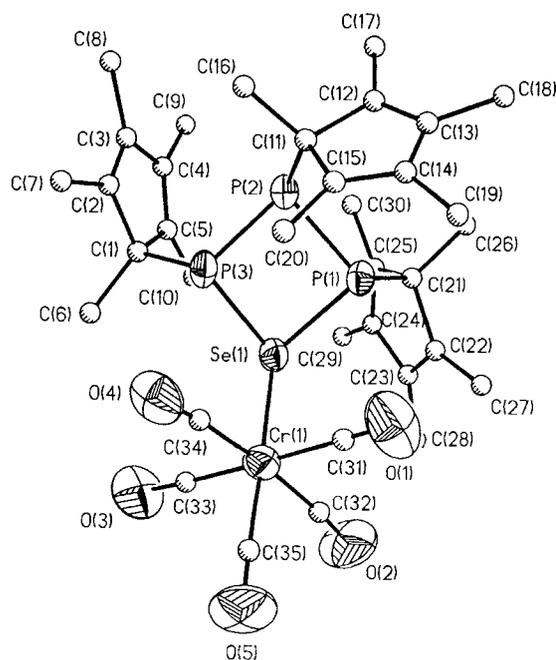


Abb. 2. Molekülstruktur von **4**; ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Se(1)–P(1) 2.322(4), Se(1)–P(3) 2.340(4), P(1)–P(2) 2.235(5), P(2)–P(3) 2.225(5); P(1)–Se(1)–P(3) 82.4(1), Se(1)–P(1)–P(2) 88.8, Se(1)–P(3)–P(2) 88.6(2), P(1)–P(2)–P(3) 87.0(2), [P(1),P(2),P(3)–P(1),Se(1),P(3)] 141.9°

Der P_3Se -Vierring ist gefaltet, da sämtliche Bindungswinkel im Ring kleiner als 90° sind. Der Winkel zwischen den Ebenen $P(1)-P(2)-P(3)$ und $P(1)-Se-P(3)$ beträgt 141.9° . Die Beträge der Diederwinkel im P_3Se -Vierring liegen im Mittel bei 27.1° . Ähnliche Dieder- und Faltungswinkel liegen in Cyclotetraphosphanen^[12] vor.

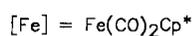
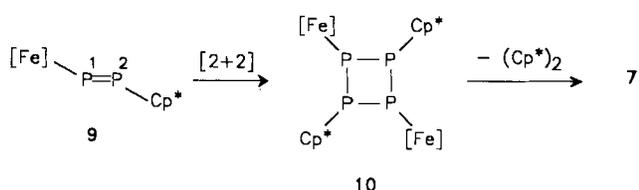
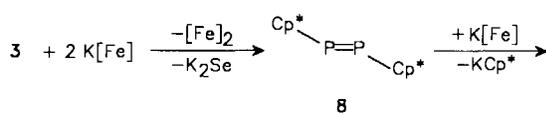
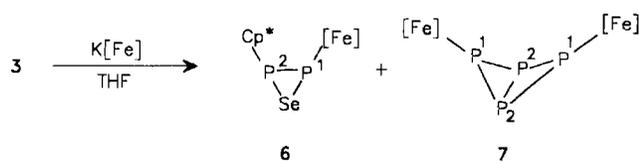
Die $P-Se$ -Bindungen in **4** sind im Vergleich zur Summe der Kovalenzradien gedehnt^[8], was wahrscheinlich auf sterische Wechselwirkungen zwischen dem Cp^* -Rest an $P(2)$ und dem $Cr(CO)_5$ -Fragment zurückzuführen ist. Aus dem gleichen Grund beobachtet man auch einen relativ großen $Se-Cr$ -Abstand von $2.559(3)$ Å. Diese Bindung ist gegenüber der $Se-Cr$ -Bindung in $(PhSSePh)Cr(CO)_5$ [$2.531(4)$ Å] ebenfalls etwas gedehnt.

Die sterischen Wechselwirkungen zwischen den *cis*-ständigen Cp^* -Resten an $P(1)$ und $P(3)$ bzw. dem Cp^* -Rest an $P(2)$ und dem dazu *cis*-ständigen $Cr(CO)_5$ -Fragment kommen in einigen $P-C-C$ -Winkeln zum Ausdruck. Die zur Ringmitte gerichteten Winkel $P(1)-C(21)-C(25)$, $P(2)-C(11)-C(15)$ und $P(3)-C(1)-C(5)$ sind gegenüber den anderen $P-C-C$ -Winkeln aufgeweitet. Die Werte für diese Winkel liegen zwischen 115.7 und 115.9° . Die anderen $P-C-C$ -Winkel liegen zwischen 100.9 und 109.1° .

Reaktion von **3** mit $K[Fe(CO)_2Cp^*]$

Die Chemie Cp^* -substituierter Diphosphene und Cyclophosphane wird durch die Eigenschaft des Cp^* -Restes als Abgangsgruppe bestimmt. Einerseits kann der Cp^* -Rest als nucleofuge Gruppe fungieren^[13,14], andererseits kann die Cp^*-P -Bindung auch homolytisch gespalten werden^[6,15].

Wir haben die Reaktion von **3** mit dem Nucleophil $K[Fe(CO)_2Cp^*]$ untersucht. Es zeigt sich, daß **3** zwei reaktive Bindungen besitzt: Die Cp^*-P -Bindung und die $P-Se$ -Bindung. Setzt man **3** bei Raumtemperatur mit $K[Fe(CO)_2Cp^*]$ um, dann erhält man das Substitutionsprodukt **6** sowie das bicyclische metallsubstituierte Phosphan **7** im Verhältnis von etwa 4:1.



Die Bildung des bicyclischen Phosphans **7** verläuft über mehrere Stufen, die fast alle ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden können. Im ersten Schritt wird unter Bildung des Diphosphens **8**^[11] ($\delta = 503$) reduktiv Kaliumselenid eliminiert. Bei dieser Reaktion wirkt das $[Fe(CO)_2Cp^*]^-$ -Ion als Einelektronenüberträger. Als Oxidationsprodukt entsteht $[Fe(CO)_2Cp^*]_2$. Anschließend setzt sich **8** mit weiterem $K[Fe(CO)_2Cp^*]$ in bekannter Reaktion^[13] zum Substitutionsprodukt **9** um [$\delta = 692.4$, (d, $^1J_{PP} = 626.0$ Hz, P^1), 559.9 (d, $^1J_{PP} = 626.0$ Hz, P^2)]. **9** unterliegt einer $[2+2]$ -Cycloaddition. Das Cycloadditionsprodukt **10** konnte nicht nachgewiesen werden. Es reagiert sehr schnell unter Abspaltung beider Cp^* -Reste zum bekannten^[13] Endprodukt **7** [$\delta = -43.3$ (t, $^1J_{PP} = 183.3$ Hz, P^1), -333.0 (t, $^1J_{PP} = 183.3$ Hz, P^2)]. **7** wird auch bei der Umsetzung von $[Cp^*Fe(CO)_2]P(SiMe_3)_2$ mit C_2Cl_6 gebildet^[15].

Die Verbindungen **6** und **7** sind luftempfindliche rotbraune Feststoffe, die in THF und aromatischen Kohlenwasserstoffen gut und in Hexan mäßig löslich sind. **6** und **7** können nicht analysenrein erhalten werden, sind aber NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert.

Moleküldynamik von **3**, **4**, **5** und **6**

Cp^* -substituierte Phosphorverbindungen zeigen im Cyclopentadien-Teil $[1,5]$ -sigmatrope Umlagerungen. Die Umlagerungsgeschwindigkeiten werden entscheidend durch die Koordinationszahl am Phosphor-Atom sowie durch die elektronischen Eigenschaften der Substituenten bestimmt^[16]. Die Umlagerungsprozesse können mit Hilfe der 1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht werden. Bei schnell verlaufenden Umlagerungen beobachtet man im 1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum für die Methylgruppen sowie für die Ring-C-Atome nur ein einziges scharfes Signal. Mittlere Umlagerungsgeschwindigkeiten führen zu Signalverbreiterungen. Bei langsamen Umlagerungen beobachtet man ein 1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem die Anzahl der Signale der Anzahl der unterschiedlichen Methylgruppen entspricht.

3 zeigt im Cyclopentadien-Teil dynamisches Verhalten. Im 1H -NMR-Spektrum beobachtet man bei Raumtemperatur drei breite Signale bei $\delta = 1.93$, 1.78 und 0.78 . Bei $-15^\circ C$ ist die Umlagerungsgeschwindigkeit im Vergleich zur NMR-Zeitskala sehr langsam; entsprechend findet man im Protonenspektrum aufgrund der Diastereotopie der Methylgruppen fünf Singulets.

In **5** sind die Cp^* -Reste unterschiedlich dynamisch. Im Cp^* -Rest an P^1 beobachtet man keine sigmatrope Umlagerung. Bei Raumtemperatur findet man für diesen Cp^* -Rest im 1H -NMR-Spektrum jeweils separate Signale für die allylische Methylgruppe und die vinyllischen Methylgruppen. Im Dien-Teil des Cp^* -Restes an P^2 ist die Umlagerungsgeschwindigkeit gegenüber **3** erhöht. Die Resonanzen der Methylgruppen fallen in einem breiten Signal zwischen $\delta = 1.7$ und 2.0 zusammen. Eine genaue Zuordnung ist nicht möglich. Bei $-25^\circ C$ ist die sigmatrope Umlagerung sehr langsam, und man erkennt im 1H -NMR-Spektrum separate

Signale für die allylische Methylgruppe und die vinyllischen Methylgruppen des Cp*-Restes an P².

In **6** unterliegt der monohapto-gebundene Cp*-Ligand an P² einer sehr schnellen [1,5]-sigmatropen Umlagerung. Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man bei Raumtemperatur für dieses Cp*-System nur ein scharfes Singulett bei $\delta = 1.59$. Auch bei -80°C findet man nur ein etwas verbreitetes Signal.

Die Selenadiphosphirane **3**, **5** und **6** zeigen deutlich, wie elektronische Variationen in strukturell ähnlichen Systemen Veränderungen in der Moleküldynamik bewirken. Die Koordination eines Cr(CO)₅-Fragmentes an **3** hat auf die dynamischen Eigenschaften der Cp*-Reste in **5** unterschiedliche Auswirkungen. Einerseits führt der Einbau eines elektronenziehenden Cr(CO)₅-Fragmentes am Phosphoratom P¹ zu einer im Vergleich zu **3** höheren Umlagerungsgeschwindigkeit im Dien-Teil des Cp*-Restes an P². Andererseits wird durch die Blockierung des freien Elektronenpaares die Umlagerung im Cp*-System an P¹ unterdrückt; aufgrund der Komplexbildung steht das freie Elektronenpaar nicht mehr für die Stabilisierung des Übergangszustandes zur Verfügung^[16]. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits bei anderen Cp-substituierten Phosphorverbindungen mit der Koordinationszahl 4 am Phosphor beobachtet^[17,18].

In **6** führt die Substitution eines Cp*-Restes gegen ein [Cp*Fe(CO)₂]-Fragment zu einer noch stärkeren Beeinflussung der Moleküldynamik im Dien-Teil des an P² gebundenen Cp*-Restes. Die Umlagerung ist so schnell, daß man auch bei -80°C im Protonenspektrum nur ein Singulett für die Methylgruppen erkennt.

4 zeigt im Dien-Teil der Cp*-Reste von P¹ und P³ dynamisches Verhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man bei Raumtemperatur für die Methylgruppen dieser Cp*-Reste nur ein Signal. Das heißt, daß die Koaleszenztemperatur bei Raumtemperatur überschritten ist. Bei -25°C ist die sigmatrope Umlagerung an den Cp*-Resten an P¹ und P³ so langsam, daß man separate Resonanzen für die allylischen und vinyllischen Methylgruppen findet. Im Cyclopentadien-Teil an P² findet keine [1,5]-sigmatrope Umlagerung statt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. Cr(CO)₅thf wurde nach Strohmeier^[19] dargestellt. K[Fe(CO)₂Cp*] wurde durch reduktive Spaltung von [Fe(CO)₂Cp*]₂ mit Kaliumgraphit erhalten. – Schmelzpunkte: Büchi-510-Schmelzpunktbestimmungsapparatur, Probenröhrchen abgeschmolzen. – NMR: Bruker AM 300, ¹H (300.1 MHz), ext. TMS; ¹³C{¹H} (75.5 MHz), ext. TMS; ³¹P{¹H} (121.5 MHz), ext. 85proz. H₃PO₄; ⁷⁷Se{¹H} (57.3 MHz), ext. Me₂Se. – MS: Varian CH 5 (70 eV, EI). Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das häufigste Isotop des Elements. Es sind nur charakteristische Fragment-Ionen angegeben. – IR: Perkin-Elmer 598 Infrarot Spectrometer. – CH-Analysen: Analytisches Labor der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

2,3,4-Tris(pentamethylcyclopentadienyl)selenatriphosphetan (2): Eine Lösung von 0.42 g (0.84 mmol) **1**^[5] in 10 ml Benzol wird 2 h mit 0.13 g (1.68 mmol) grauem Selen unter Rückfluß erhitzt. Die

Reaktionslösung wird NMR-spektroskopisch untersucht. – ³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = 22.0$ [d, ¹J_{PP} = 205.6 Hz], 21.9 [d, ¹J_{PP} = 191.1 Hz, PSe], 2.8 [dd, ¹J_{PP} = 205.6, 191.1 Hz, PPSe]. – ⁷⁷Se-NMR (CDCl₃): $\delta = -148.6$ [td, ¹J_{PSe} = 62.1, ²J_{PSe} = 27.5 Hz].

2,3-Bis(pentamethylcyclopentadienyl)selenadiphosphiran (3): Eine Lösung von 4.46 g (8.95 mmol) **1** in 100 ml Benzol wird mit 1.41 g (17.9 mmol) grauem Selen 7 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Reaktionslösung über Kieselgel 60 filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Hochvakuum wird der feste gelbe Rückstand in 80 ml Toluol aufgenommen. Die Kristallisation bei -30°C liefert **3** als blaßgelbe Kristalle; Ausb. 3.03 g (82%), Schmp. 130°C (Zers.). – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.93, 1.79$ [s, br., 24H, vinyl-C₅(CH₃)₅], 0.78 [s, br., 6H, allyl-C₅(CH₃)₅]. – ¹H-NMR ([D₈]Toluol, -15°C): $\delta = 1.95, 1.85, 1.81, 1.76$ [s, 24H, vinyl-C₅(CH₃)₅], 0.76 [s, 6H, allyl-C₅(CH₃)₅]. – ¹³C-NMR ([D₈]Toluol, -15°C): $\delta = 141.2, 140.0, 136.6, 135.9$ [s, vinyl-C₅(CH₃)₅], 56.6 [s, t^{tt}, |N_{PC}| = 22.5 Hz, allyl-C₅(CH₃)₅], 12.2, 11.7, 11.2, [s, C₅(CH₃)₅]. – ³¹P-NMR (C₆D₆): $\delta = -88.9$ [s, ¹J_{PSe} = 124.7 Hz]. – ⁷⁷Se-NMR (C₆D₆): $\delta = -379.1$ [t, ¹J_{PSe} = 124.7 Hz]. – MS, m/z (%): 412 (0.4) [M⁺], 277 (3) [M⁺ – C₅(CH₃)₅], 135 (100) [C₅(CH₃)₅⁺]. – C₂₀H₃₀P₂Se (411.4): ber. C 58.40, H 7.35; gef. C 58.58, H 7.10.

Pentacarbonyl[2,3,4-tris(pentamethylcyclopentadienyl)selenatriphosphetan]chrom(0) (4): Eine Lösung von 3.83 g (6.68 mmol) **1** in 100 ml Benzol wird 2 h mit 1.21 g (15.4 mmol) grauem Selen unter Rückfluß erhitzt. Das Selen wird abgetrennt und das Benzol im Hochvakuum abdestilliert. Zu dem verbleibenden gelben öligen Rückstand gibt man 13.1 mmol Cr(CO)₅thf in 130 ml THF und rührt anschließend noch 2 h bei Raumtemperatur, wobei die Farbe der Reaktionslösung von orange nach braunorange wechselt. Das THF wird im Hochvakuum abdestilliert und das Cr(CO)₆ absublimiert. Der braune Rückstand wird in 25 ml Toluol aufgenommen und die Lösung anschließend zentrifugiert. Die Kristallisation bei -30°C liefert **4** als orangefarbene Kristalle; Ausb. 1.89 g (32%), Schmp. $115-116^\circ\text{C}$ (Zers.). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.87, 1.79, 1.78$ [s, 42H, P¹C₅(CH₃)₅, vinyl-P²C₅(CH₃)₅, P³C₅(CH₃)₅], 0.90 [d, ³J_{PH} = 14.8 Hz, 3H, allyl-P²C₅(CH₃)₅]. – ¹H-NMR (CDCl₃, -25°C): $\delta = 1.85, 1.82, 1.78, 1.72$ [s, 36H, vinyl-C₅(CH₃)₅], 1.10 [d, ³J_{PH} = 16.3 Hz, 6H, allyl-P¹C₅(CH₃)₅, allyl-P³C₅(CH₃)₅], 0.88 [d, ³J_{PH} = 15.2 Hz, 3H, allyl-P²C₅(CH₃)₅]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, -25°C): $\delta = 222.2, 214.9$ [s, C=O], 139.0, 138.3, 137.3, 136.8, 136.1, 135.4 [s, vinyl-C₅(CH₃)₅], 59.5 [s, t^{tt}, |N_{PC}| = 28.5 Hz, allyl-C₅(CH₃)₅], 59.3 [s, t^{tt}, |N_{PC}| = 18.5 Hz, allyl-C₅(CH₃)₅], 16.3 [d, ²J_{PC} = 16.0 Hz, allyl-C₅(CH₃)₅], 14.8 [d, ²J_{PC} = 23.5 Hz, allyl-C₅(CH₃)₅], 12.4, 11.9, 11.6, 11.2 [s, vinyl-C₅(CH₃)₅]. – ³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = 48.7$ [d, ¹J_{PP} = 194.7 Hz, P¹, P³], -8.2 [t, ¹J_{PP} = 194.7 Hz, P²]. – ⁷⁷Se-NMR (CDCl₃): $\delta = -146.6$ [td, ¹J_{PSe} = 39.7, ²J_{PSe} = 12.2 Hz]. – MS, m/z (%): 770 (Spur) [M⁺], 495 (0.3) [M⁺ – C₅(CH₃)₅ – 5 CO], 443 (7) [M⁺ – C₅(CH₃)₅ – Cr(CO)₅], 173 (16) [P₃Se⁺], 135 (100) [C₅(CH₃)₅⁺]. – IR (CCl₄): $\tilde{\nu} = 2055$ cm⁻¹, 1935, 1913 (C=O). – C₃₅H₄₅CrO₅P₃Se (769.6): ber. C 54.62, H 5.89; gef. C 54.69, H 5.74.

[2,3-Bis(pentamethylcyclopentadienyl)selenadiphosphiran]pentacarbonylchrom(0) (5): 1.50 g (3.65 mmol) **3** werden bei Raumtemp. zu einer Lösung von 19.0 mmol Cr(CO)₅thf in 120 ml THF gegeben. Man läßt noch 2 h rühren und destilliert anschließend das THF im Hochvakuum ab. Das Cr(CO)₆ wird im Hochvakuum absublimiert, und der braune Rückstand wird in 10 ml Hexan aufgenommen. Das Hexan wird vom ausgefallenen Feststoff abgetrennt. Der Feststoff wird 2–3mal mit wenig Hexan gewaschen. Man erhält **5** als grünes Pulver. Ausb. 1.37 g (62%). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.87, 1.80, 1.78, 1.73$ [s, 27H, vinyl-P¹C₅(CH₃)₅,

$P^2C_5(CH_3)_5$], 0.78 [d, $^3J_{PH} = 10.56$ Hz, 3H, allyl- $P^1C_5(CH_3)_5$]. – 1H -NMR ($CDCl_3$, $-25^\circ C$): $\delta = 2.07, 1.98, 1.92, 1.84, 1.78, 1.76, 1.70$ [s, 24H, vinyl- $C_5(CH_3)_5$], 1.03 [s, 3H, allyl- $P^2C_5(CH_3)_5$], 0.64 [d, $^3J_{PH} = 10.20$ Hz, 3H, allyl- $P^1C_5(CH_3)_5$]. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, $-25^\circ C$): $\delta = 220.1$ [s, C=O], 215.1 [d, $^2J_{PC} = 10.7$ Hz, C=O], 142.5, 142.1, 139.9, 139.7, 139.4, 139.2, 136.0, 135.3 [s, vinyl- $C_5(CH_3)_5$], 59.5 [d, $^1J_{PC} = 22.8$ Hz, allyl- $P^2C_5(CH_3)_5$], 58.0 [d, $^1J_{PC} = 63.5$ Hz, allyl- $P^1C_5(CH_3)_5$], 15.7 [d, $^2J_{PC} = 22.8$ Hz, allyl- $P^1C_5(CH_3)_5$], 12.2, 11.8, 11.2, 10.7 [s, vinyl- $P^1C_5(CH_3)_5$, $P^2C_5(CH_3)_5$]. – ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -32.5$ [d, $^1J_{PP} = 323.8$, $^1J_{PSe} = 145.9$ Hz, P^1], -67.5 [d, $^1J_{PP} = 323.8$, $^1J_{PSe} = 69.9$ Hz, P^2]. – ^{77}Se -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -290.0$ [dd, $^1J_{PSe} = 145.9$ Hz, 69.9 Hz]. – MS, m/z (%): 604 (0.1) [M^+], 469 (0.4) [$M^+ - C_5(CH_3)_5$], 329 (3) [$M^+ - C_5(CH_3)_5 - 5 CO$], 277 (60) [$M^+ - C_5(CH_3)_5 - Cr(CO)_5$], 135 (100) [$C_5(CH_3)_5^+$]. – IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 2060$ cm^{-1} , 1978, 1938 (C=O). – $C_{20}H_{30}CrO_5P_2Se$ (543.4): ber. C 49.75, H 5.01; gef. C 48.86, H 5.03.

Dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)[3-(pentamethylcyclopentadienyl)selenadiphosphiran-2-yl]eisen (6) und μ -(Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butan-2,4-diy)l-bis[dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)eisen] (7): Zu einer Lösung von 0.70 g (1.70 mmol) **3** in 10 ml THF tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 3.40 mmol $K[Fe(CO)_2Cp^*]$ in 34 ml THF. Man rührt noch 12 h und destilliert anschließend das THF im Hochvakuum ab, nimmt den dunkelbraunen Rückstand in 50 ml Toluol auf und filtriert. Die Kristallisation bei $-30^\circ C$ liefert eine Fraktion $[Cp^*Fe(CO)_2]_2$. Durch Einengen der Mutterlauge erhält man eine weitere Fraktion $[Cp^*Fe(CO)_2]_2$. Die Mutterlauge wird vollständig eingeengt und der Rückstand in 20 ml Hexan aufgenommen. Das Hexan wird vom ausgefallenen rotbraunen Feststoff abgetrennt. Der Feststoff wird noch zweimal mit Hexan gewaschen, um Reste von **7** zu entfernen. Nach Trocknen im Hochvakuum erhält man **6** als rotbraunes Pulver. Aus den vereinigten Hexanphasen erhält man durch Kristallisation bei $-30^\circ C$ **7** als ebenfalls rotbraunes Pulver. **6** und **7** fallen nicht analysenrein an. – **6**: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.59$ [s, 15H, $PC_5(CH_3)_5$], 1.42 [s, 15H, $FeC_5(CH_3)_5$]. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 48.2$ [d, $^1J_{PP} = 254.9$, $^1J_{PSe} = 88.5$ Hz, $P[Fe]$], -55.6 [d, $^1J_{PP} = 254.9$, $^1J_{PSe} = 134.3$ Hz, $PC_5(CH_3)_5$]. – ^{77}Se -NMR (C_6D_6): $\delta = -383.2$ [dd, $^1J_{PSe} = 134.3$ Hz, 88.5 Hz]. – MS, m/z (%): 524 (9) [M^+], 333 (100) [$M^+ - C_5(CH_3)_5 - 2 CO$]. – **7**: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.40$ [s]. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -43.3$ [t, $^1J_{PP} = 183.3$ Hz, P^1], -333.0 [t, $^1J_{PP} = 183.3$ Hz, P^2].

Kristallstrukturbestimmung^[20] von **3**: Blaßgelbe Kristalle aus Toluol bei $-30^\circ C$. $C_{20}H_{30}P_2Se$ (411.3); Kristallgröße $0.3 \times 0.4 \times 0.5$ mm; Vierkreisdiffraktometer Siemens P2₁; Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å); Meßtemperatur: $21^\circ C$; monoklin; $P2_1/c$; $a = 11.881(3)$, $b = 10.219(3)$, $c = 17.932(6)$ Å, $\beta = 104.77(2)^\circ$; $V = 2105.2(11)$ Å³; $d_{ber.} = 1.298$ g/cm³; $Z = 4$; $\mu(Mo-K_\alpha) = 1.757$ mm⁻¹; Meßbereich $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$; ω -Scans; 3681 unabhängige Reflexe, 1768 mit $F > 4\sigma(F)$; 208 verfeinerte Parameter; semiempirische Absorptionskorrektur, min./max. Transmission 0.3051/0.3552; Programm SHELXTL PLUS; Strukturlösung mit Direkten Methoden; Full-Matrix-Verfeinerung; alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop; Was-

serstoffatome mit berechneten Positionen mit fixem $U_{eq} = 0.08$; $R = 0.062$, $R_w = 0.044$, $w^{-1} = \sigma^2$; max. Restelektronendichte 0.46 eÅ⁻³.

Kristallstrukturbestimmung^[20] von **4**: Orangefarbene Kristalle aus Toluol bei $-30^\circ C$. $C_{35}H_{45}CrO_5P_3Se$ (769.6); Kristallgröße $0.2 \times 0.25 \times 0.4$ mm; Vierkreisdiffraktometer Siemens P2₁; Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å); Meßtemperatur: $21^\circ C$; monoklin; $P2_1/c$; $a = 10.739(2)$, $b = 18.342(9)$, $c = 20.288(9)$ Å, $\beta = 101.94(3)^\circ$; $V = 3910(3)$ Å³; $d_{ber.} = 1.307$ g/cm³; $Z = 4$; $\mu(Mo-K_\alpha) = 1.279$ mm⁻¹; Meßbereich $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$; ω -Scans; 6784 unabhängige Reflexe, 2564 mit $F > 4\sigma(F)$; 231 verfeinerte Parameter; semiempirische Absorptionskorrektur, min./max. Transmission 0.2892/0.3243; Programm SHELXTL PLUS; Strukturlösung mit Direkten Methoden; Full-Matrix-Verfeinerung; alle Se-, Cr-, P- und O-Atome anisotrop; alle C-Atome isotrop; Wasserstoffatome mit berechneten Positionen mit fixem $U_{eq} = 0.08$; $R = 0.084$, $R_w = 0.058$, $w^{-1} = \sigma^2$; max. Restelektronendichte 0.73 eÅ⁻³.

* Herrn Prof. R. Schmutzler zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] M. Baudler, H. Suchomel, G. Fürstenberg, U. Schings, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 1087–1088; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 1044.
 [2] L. Weber, G. Meine, R. Boese, N. Niederprüm, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, 43, 715–721.
 [3] M. Yoshifujii, K. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1984**, 603.
 [4] K. Karaghiosoff, XIIth International Congress on Phosphorus Chemistry, Toulouse, **1992**.
 [5] P. Jutzi, T. Wippermann, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 287, C5–C7.
 [6] P. Jutzi, R. Kroos, A. Müller, H. Bögge, M. Penk, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 75–81.
 [7] J. Grobe, D. Le Van, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 518, 36–54.
 [8] W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, 15. Aufl., VEB Verlag Technik, Berlin, **1982**.
 [9] M. Yoshifujii, K. Ando, K. Shibayama, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 418.
 [10] N. Brusdeilins, Dissertation, Universität Bielefeld, **1993**.
 [11] P. Jutzi, U. Meyer, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 894–895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 919.
 [12] [12a] W. Weygand, A. W. Cordes, A. N. Swepton, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1981**, 37, 1631–1634. – [12b] G. J. Palenik, J. Donohue, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1962**, 15, 564–569. – [12c] J. C. J. Bart, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1969**, 25, 762–770. – [12d] F. Sanz, J. J. Daly, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1083–1086.
 [13] P. Jutzi, S. Opiela, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 431, C29–C32.
 [14] P. Jutzi, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 333, C18–C20.
 [15] L. Weber, U. Sonnenberg, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 725–728.
 [16] P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 983–996.
 [17] B. Deschamps, F. Mathey, *Phosphorus Sulfur* **1983**, 17, 317–323.
 [18] P. Jutzi, H. Saleske, D. Nadler, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 118, C8–C10.
 [19] W. Strohmeier, F. J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 3608–3612.
 [20] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57932, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[415/93]