

MEHRFACHBINDUNGEN ZWISCHEN HAUPTGRUPPENELEMENTEN UND ÜBERGANGSMETALLEN

XXXII *. INSERTIONS- UND METATHESEREAKTIONEN VON METALLORGANISCHEN EISEN–SELEN-KOMPLEXEN

WOLFGANG A. HERRMANN*, JÜRGEN ROHRMANN, EBERHARDT HERDTWECK,
 CHRISTIAN HECHT

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4,
 D-8046 Garching (Deutschland)*

MANFRED L. ZIEGLER und ORHAN SERHADLI

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
 D-6900 Heidelberg 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 22. Mai 1986)

Summary

The compound $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) has labile metal–selenium bonds and therefore undergoes insertion and metathesis reactions. Thus, reaction with elemental selenium gives the novel FeSeSeFe chain-type complex $(\mu, \eta^1 : \eta^1\text{-Se}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**2**). Both compounds **1** and **2** react with the homodinuclear chromium complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ with formation of the heterodinuclear derivatives of composition $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{CrFe}(\text{CO})_5$ (**3**; single-crystal X-ray structure: $d(\text{Cr}\text{--}\text{Fe})$ 290.1(1) pm) and $(\mu\text{-Se}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{CrFe}(\text{CO})_4]$ (**4**). The latter compound exhibits a diselenido bridge ligand in $\eta^1 : \eta^2$ -coordination (single-crystal X-ray structure: $d(\text{Cr}\text{--}\text{Se})$ 249.5(2) and 255.5(2) pm, $d(\text{Fe}\text{--}\text{Se})$ 238.9(2), $d(\text{Se}\text{--}\text{Se})$ 229.7(1) pm) and can also be obtained by treatment of the chromium complex **3** with elemental selenium.

Zusammenfassung

Der Komplex $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) besitzt labile Metall–Selen-Bindungen und ist deshalb zu Insertions- und Metathesereaktionen befähigt. Seine Umsetzung mit elementarem Selen führt zur neuen Diselen-Verbindung $(\mu, \eta^1 : \eta^1\text{-Se}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**2**), die ein FeSeSeFe-Kettengerüst aufweist. Die

* XXXI. Mitteilung vgl. Ref. 1.

Verbindungen **1** und **2** reagieren mit dem Zweikernkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ unter Bildung der heterodinuclearen Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{CrFe}(\text{CO})_5$ (**3**; Einkristall-Röntgenstrukturanalyse $d(\text{Cr-Fe})$ 290.1(1) pm) bzw. $(\mu\text{-Se}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{CrFe}(\text{CO})_4]$ (**4**). Letzterer besitzt nach einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eine Diselen-Brücke in $\eta^1:\eta^2$ -Koordination ($d(\text{Cr-Se})$ 249.5(2) und 255.5(2) pm, $d(\text{Fe-Se})$ 238.9(2), $d(\text{Se-Se})$ 229.7(1) pm) und ist ausgehend vom Chrom-Eisen-Komplex **3** auch durch Umsetzung mit elementarem Selen erhältlich.

Einleitung

Sterisch exponiert sind substituentenfreie Chalcogenatom-Brücken in Organometall-Komplexen Zentren hoher Reaktivität. Nach Massgabe der Bindungsverhältnisse (Einfach-, Doppel-, Dreifachbindungen) findet man unterschiedliches Reaktionsverhalten [2]. An Komplexen mit einfachgebundenen Selen- und Telluratom-Brücken haben wir als typische Reaktionen die elektrophile Protonierung und Methylierung sowie die Addition des mit H^+ bzw. CH_3^+ isolobalen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Fragments an das elektronenreiche Brückenatom aufgefunden [3,4]. Darüberhinaus erscheinen Insertions- und Metathesereaktionen an Metall-Chalcogen-Bindung grundsätzlich möglich, was wir im folgenden am Beispiel eines Eisen-Selen-Komplexes erstmals experimentell belegen.

A. Präparative Ergebnisse

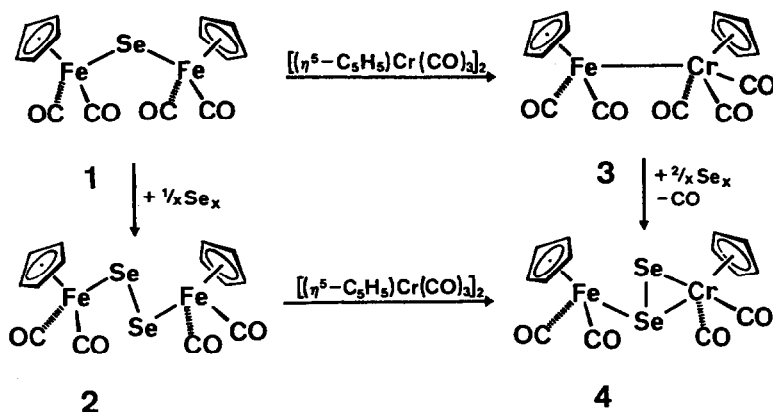
Die Verbindung $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) besitzt wie sein isovalenz-elektronisches, röntgenstrukturanalytisch charakterisiertes Chrom-Tellur-Analogon $(\mu\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ labile Metall-Chalcogen-Bindungen: In beiden Fällen zieht thermische Belastung eine Extrusion des Brückenliganden unter Bildung der bekannten Vorläufer-Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$ bzw. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ nach sich [3,5].

Selen-Insertion und Selen-Extrusion

Wird **1** in Tetrahydrofuran-Lösung mit einer stöchiometrischen Menge an schwarzem Selen bei Raumtemperatur umgesetzt, so bildet sich in hoher Ausbeute nach Schema 1 der Diselen-Komplex $(\mu\text{-Se}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**2**). Bei Verwendung eines Selen-Überschusses treten auch Se_3 - oder Se_4 -Derivate auf, die aber durch Umsetzung mit äquivalenten Mengen Triphenylphosphan, einem bewährten Deselenierungsmittel [10], zu den Se_1 - oder Se_2 -Verbindungen **1** bzw. **2** abgebaut werden können. Gleiches Reaktionsverhalten hat man auch an den Schwefel-Komplexen $(\mu\text{-Se}_x)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($x = 1-4$; $\text{FeS}_x\text{-Fe}$ -Kettenstrukturen) beobachtet [6].

Metathese-Reaktionen

Wegen ihrer labilen Eisen-Selen-Bindungen bieten sich die Komplexe **1** und **2** als Ausgangsverbindungen zur Synthese heteronuclearer Selenido-Komplexe an, denn bei Umsetzung mit 17-Elektronen-Fragmenten sind Metathesen mit den $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Baugruppen zu erwarten. Als Reaktionspartner kommt hier der Zweikernkomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ in Betracht, der bei Raumtemperatur zu



SCHEMA 1

etwa 1% in zwei Radikale $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]^\cdot$ dissoziiert [7]. Bei der Umsetzung mit dem Selenido-Komplex **1** ist somit die Bildung der heteronuclearen Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2](\mu\text{-Se})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ zu erwarten. Überraschenderweise liefert die Reaktion als einziges isolierbares Produkt in hohen Ausbeuten den selenfreien heterodinuclearen Zweikern-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{CrFe}(\text{CO})_5$ (**3**) [8] (vgl. Abschn. B). **3** bildet sich nahezu quantitativ bei der Photolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ zusammen mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ in Tetrahydrofuran (Molverhältnis 1/1).

Im Gegensatz hierzu bleibt bei Einwirkung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ auf den Diselenido-Komplex **2** die Se_2 -Brücke intakt (Schema 1), und es bildet sich als Hauptprodukt die FeSe_2Cr -Verbindung **4**, die nach Ausweis einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eine Se_2 -Brücke in $\eta^1:\eta^2$ -Koordination besitzt (vgl. Abschn. C).

Wie im Zweikernkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ ist auch die Metall-Metall-Bindung des Heterometall-Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{CrFe}(\text{CO})_5$ (**3**) zu Insertionsreaktionen befähigt. Während der Cr_2 -Komplex mit elementarem Selen unter Aufbau von Se_1 - oder Se_2 -Brücken reagiert [9,10], so nimmt der CrFe -Komplex **3** zwei Selenatome unter Bildung der Diselenido-Verbindung **4** auf. Dieser Befund erscheint nicht überraschend, da auch bei der Umsetzung von **1** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ die Ausbildung eines FeSeCr -Gerüsts erwähnenswerten Ausmaßes ausbleibt.

Die zum heterodinuclearen Diselenido-Komplex **4** isovalenzelektronische Verbindung $(\mu, \eta^1:\eta^2\text{-Te}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_2]_2$ ist durch Behandlung des Solvenskomplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_2\text{THF}$ mit Tellurwasserstoff erhältlich, doch soll über dessen Synthese und Folgechemie an anderer Stelle berichtet werden [30].

B. Molekülstruktur des Chrom-Eisen-Komplexes 3

Diese Verbindung kristallisiert aus Tetrahydrofuran/*n*-Hexan monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Exp. Teil). Atomkoordinaten sind in Tab. 1, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in Tab. 2 aufgelistet. Wie Fig. 1 zeigt, sind im Molekül eine $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ - und eine $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppe über eine Metall-Metall-Bindung miteinander verknüpft; es liegen ausschliesslich terminale Carbonyl-Liganden vor. Die beiden zentrisch gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden nehmen bezüglich des Cr-Fe -Vektors *trans*-Position ein.

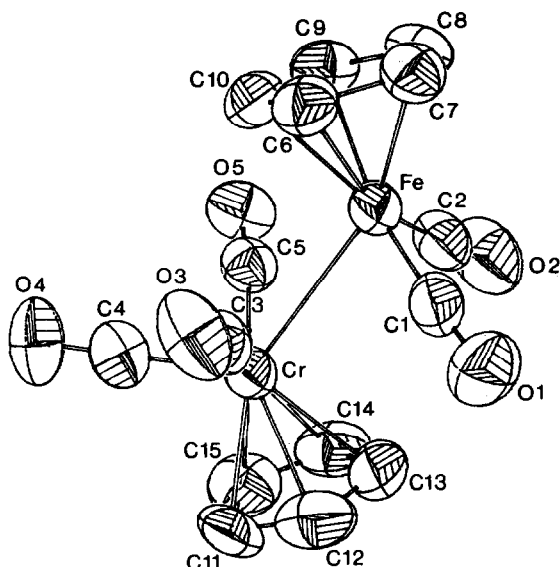


Fig. 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Chrom-Eisen-Komplexes 3 im Kristall (ohne Wasserstoffatome).

TABELLE 1

ATOMKOORDINATEN ($\times 10^4$ Bruchteile der Zellkanten) UND THERMISCHE PARAMETER U_{equiv} ($\times 10^4$) DES CHROM-EISEN-KOMPLEXES 3

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{equiv}^a
Fe	954(1)	3070(1)	4081(1)	551(6)
Cr	3359(1)	1669(1)	3647(1)	575(7)
C(1)	2306(8)	3709(5)	4944(5)	657(50)
C(2)	1371(8)	3954(5)	3164(5)	751(53)
C(3)	2879(8)	1381(5)	4821(5)	653(47)
C(4)	3130(7)	116(5)	3568(5)	718(48)
C(5)	1770(7)	1628(5)	2670(5)	661(48)
C(6)	9709(7)	2219(5)	4996(5)	677(50)
C(7)	9223(7)	3406(5)	4831(5)	656(48)
C(8)	8720(6)	3570(6)	3847(5)	660(51)
C(9)	8874(7)	2465(7)	3376(5)	744(51)
C(10)	9487(7)	1650(5)	4094(5)	705(48)
C(11)	5733(8)	1455(7)	3844(6)	1015(62)
C(12)	5446(9)	2444(7)	4333(6)	958(68)
C(13)	4752(7)	3241(6)	3656(6)	859(55)
C(14)	4563(8)	2732(7)	2757(5)	895(57)
C(15)	5176(8)	1610(7)	2851(5)	1064(62)
O(1)	3130(5)	4160(4)	5498(3)	905(39)
O(2)	1575(6)	4569(4)	2570(4)	1147(42)
O(3)	2749(5)	1097(4)	5582(3)	876(33)
O(4)	2944(6)	-879(3)	3524(3)	1023(27)
O(5)	8890(5)	1495(4)	2015(3)	804(32)

^a U_{equiv} ist definiert als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten U -Matrix.

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSPARAMETER DES CHROM-EISEN-KOMPLEXES 3

<i>Bindungslängen (pm)</i>			
Fe–Cr	290.1(1)	C(1)–O(1)	114.9(5)
Fe–C(1)	175.3(5)	C(2)–O(2)	114.9(5)
Fe–C(2)	174.3(5)	C(3)–O(3)	115.0(5)
Cr–C(3)	185.0(4)	C(4)–O(4)	115.7(5)
Cr–C(4)	181.9(4)	C(5)–O(5)	115.2(5)
Cr–C(5)	185.8(4)		
Fe–C(6 ⋯ 10)	209.0–211.6		
Cr–C(11 ⋯ 15)	215.9–221.7		
<i>Bindungswinkel (°)</i>			
Cr–Fe–C(1)	84.2(2)	Fe–C(1)–O(1)	176(3)
Cr–Fe–C(2)	84.1(2)	Fe–C(2)–O(2)	176(3)
C(1)–Fe–C(2)	93.6(1)	Cr–C(3)–O(3)	170(1)
Fe–Cr–C(3)	66.3(2)	Cr–C(4)–O(4)	178(3)
Fe–Cr–C(5)	68.3(1)	Cr–C(5)–O(5)	170(1)
C(3)–Cr–C(4)	80.4(1)		
C(4)–Cr–C(5)	81.4(2)		
<i>Torsionswinkel (°)</i>			
C(1)–Fe–Cr–C(3)	67.4		
C(1)–Fe–Cr–C(4)	130.8		
C(1)–Fe–Cr–C(5)	–162.9		
C(2)–Fe–Cr–C(3)	161.6		
C(2)–Fe–Cr–C(4)	–134.9		
C(2)–Fe–Cr–C(5)	–68.5		

Das Molekül besitzt eine Spiegelebene, auf der die Metallatome und die Mittelpunkte der Fünfring-Liganden liegen. Die in der Partialstruktur $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ auftretenden Bindungsabstände und -winkel sind weitgehend mit jenen im Zweikernkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ identisch [11]. Die Chrom-Eisen-Bindung liegt mit einer Länge von 290.1(1) pm im erwarteten Einfachbindungsbereich dieser Atomkombination: Fe–Fe-Abstände in (verbrückten) Zweikernkomplexen reichen von 237 bis 305 pm [12]. Der in Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ aufgefundene Cr–Cr-Abstand von 328.1(1) pm ist angesichts der leichten homolytischen Dissoziation der Metall–Metall-Bindung eher schon als oberer Grenzwert anzusehen [11].

C. Molekülstruktur des Diselenido-Komplexes 4

Der CrFeSe_2 -Komplex 4 kristallisiert aus Tetrahydrofuran/n-Hexan in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Exp. Teil). Die Atomkoordinaten sind in Tab. 3, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in Tab. 4 aufgelistet *. Dominierendes Strukturmerkmal ist der Se_2 -Brückenligand, der in η^1 -Koordination an das $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Fragment und in η^2 -Koordination an die $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2$ -Gruppe fixiert ist (Fig. 2). Eine solche Struktureinheit konnte auch im Komplexsalz $[(\mu-$

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51945, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

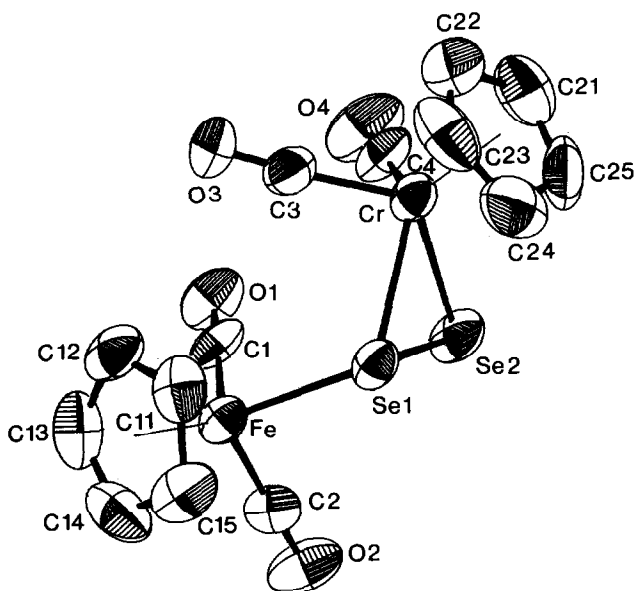


Fig. 2. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des heterodinuclearen Se_2 -Komplexes 4 im Kristall (ohne Wasserstoffatome).

TABELLE 3

ATOMKOORDINATEN ($\times 10^4$ Bruchteile der Zellkanten) UND THERMISCHE PARAMETER B_{equiv} DES DISELENDO-KOMPLEXES 4

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{equiv}^a
Se(1)	5396(1)	3282(1)	1473(1)	4.03(2)
Se(2)	8835(2)	2214(1)	1414(1)	5.42(3)
Fe	4399(2)	5449(1)	2311(1)	3.69(3)
Cr	6049(2)	1268(2)	2689(1)	4.08(4)
C(1)	5947(13)	4891(11)	3318(7)	4.7(2)
C(2)	6412(13)	5895(10)	1309(8)	4.6(2)
C(3)	4207(15)	2294(10)	3843(8)	4.8(3)
C(4)	7740(16)	1174(12)	3665(8)	5.6(3)
C(11)	1286(12)	5401(10)	2482(9)	4.9(3)
C(12)	1529(15)	5816(12)	3478(9)	5.8(3)
C(13)	2142(15)	7009(12)	3271(10)	6.6(3)
C(14)	2303(17)	7317(11)	2166(12)	6.7(3)
C(15)	1814(15)	6344(13)	1635(9)	6.0(3)
C(21)	6779(20)	-934(12)	2673(12)	7.6(4)
C(22)	4784(20)	-395(13)	3251(11)	7.2(4)
C(23)	3720(18)	316(11)	2539(12)	7.3(4)
C(24)	5010(24)	328(12)	1480(10)	8.4(4)
C(25)	6960(22)	-520(12)	1594(11)	8.7(4)
O(1)	6939(10)	4549(8)	3959(5)	6.3(2)
O(2)	7708(11)	6186(8)	648(6)	7.0(2)
O(3)	3048(13)	2868(8)	4611(6)	7.1(2)
O(4)	8756(12)	1107(11)	4293(6)	8.8(3)

^a In \AA^2 ; nach Internat. Tab. Vol. IV, Sect. 5.2.2.7.

$\text{Se}_2)_2\{\text{Rh}(\text{triphos})\}_2\}^{2+}(\text{BPh}_4^-)_2$ beobachtet werden [13]. Analoge Disulfido-Brücken liegen in den Verbindungen $(\mu\text{-S}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_5]$ und $(\mu\text{-Se}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Fe}_2\text{CO}]$ [14,15] vor. Die Metall-Selen-Abstände liegen im Bereich von Einfachbindungen [4]. Eine bindende Wechselwirkung zwischen den Metallatomen ist bei einer Distanz von 418 pm ausser Reichweite.

Die in der Partialstruktur $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2$ aufgefundenen Bindungsparameter sind weitgehend mit jenen in den Verbindungen $(\mu\text{-Se}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ (5) [9,16] und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Se}_2]^-$ (6) [17] identisch. Lediglich die Chrom-Selen-Abstände weichen infolge der unsymmetrischen Koordination des Brückenliganden geringfügig voneinander ab (249.5(2) bzw. 255.5(2) pm). Wie die Komplexe 5 und 6, besitzt auch 4 eine Selen-Selen-Bindung, die bei einer Länge von 229.7(1) pm noch deutlichen π -Bindungsanteil beinhaltet. Nach einer Korrelation von Dahl beträgt hier die Bindungsordnung ca. 1.3 [18]. Das $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Fragment ist unter Berücksichtigung des die vierte Koordinationsstelle am Eisenatom besetzenden Selenatoms Se(1) als Pseudotetraeder aufzufassen.

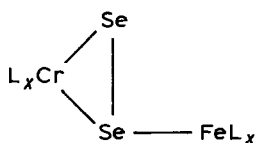
Dabei weichen die zwischen 90.3(3) und 94.2(5) ermittelten Interligandwinkel des basalen Ligandsatzes nur wenig voneinander ab. Das CrSe_2Fe -Gerüst besitzt eine verzerrt trigonal-pyramidale Struktur, mit einer Winkelsumme von 294.2° an dem die Pyramidenspitze besetzenden Se(1)-Atom. Betrachtet man die Gesamtstruktur, so ist eine strukturelle Analogie zum Selenoformaldehyd-Komplex $(\mu\text{-SeCH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ (7) offensichtlich [19]. Sowohl die konformative Einstellung der Teilstrukturen als auch Bindungsabstände und -winkel bezüglich des Se(1)-Atoms stimmen weitgehend überein (7: $d(\text{Mn-Se})$ 248.8(2), $d(\text{Mn}'\text{-Se})$ 237.1(2) pm; $\text{Mn-Se-Mn}'$ 121.5(1), Mn-Se-C 55.4(4), $\text{Mn}'\text{-Se-C}$ 112.2(3)°). Die Isolobal-Beziehungen: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]^-$ ($d^6\text{-ML}_5$) \leftrightarrow $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$ ($d^6\text{-ML}_5$) \leftrightarrow $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ ($d^6\text{-ML}_5$) bzw. $\text{Se} \leftrightarrow \text{C}^{2-} \leftrightarrow \text{CH}_2$ [20,21]

TABELLE 4

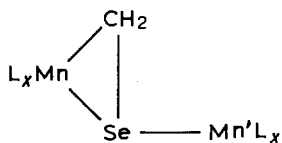
AUSGEWÄHLTE BINDUNGSPARAMETER DES DISELENIDO-KOMPLEXES 4

<i>Bindungslängen (pm)</i>			
Se(1)-Se(2)	229.7(1)	Fe-C(11...15)	209.5-211.4
Fe-Se(1)	238.9(2)	Cr-C(21...25)	215.4-221.9
Cr-Se(1)	249.5(2)	C(1)-O(1)	113.8(12)
Cr-Se(2)	255.5(2)	C(2)-O(2)	114.9(12)
Fe-C(1)	178.6(10)	C(3)-O(3)	115.1(11)
Fe-C(2)	176.7(9)	C(4)-O(4)	114.6(15)
Cr-C(3)	182.5(9)		
Cr-C(4)	183.9(12)		
<i>Bindungswinkel (°)</i>			
Se(2)-Se(1)-Fe	111.13(7)	Se(1)-Cr-C(4)	118.5(4)
Se(2)-Se(1)-Cr	64.29(5)	Se(2)-Cr-C(3)	119.1(4)
Fe-Se(1)-Cr	118.79(6)	Se(2)-Cr-C(4)	81.2(3)
Se(1)-Se(2)-Cr	61.61(5)	C(3)-Cr-C(4)	79.5(5)
Se(1)-Fe-C(1)	93.0(3)	Fe-C(1)-O(1)	179(1)
Se(1)-Fe-C(2)	90.3(3)	Fe-C(2)-O(2)	179(1)
C(1)-Fe-C(2)	94.2(5)	Cr-C(3)-O(3)	176(1)
Se(1)-Cr-Se(2)	54.10(5)	Cr-C(4)-O(4)	178(1)
Se(1)-Cr-C(3)	87.5(3)		

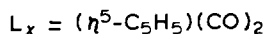
machen die enge Verwandtschaft zwischen den Verbindung 4 und 7 sichtbar.



(4)



(7)



Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt (absoluierte und stickstoffgesättigte Lösungsmittel; Schlenkrohr-Technik). Die Synthese der Startverbindung $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (1) ist in Lit. 3 beschrieben, die Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ erfolgte nach Lit. 22a, b. Selen (schwarz, gepulvert) war ein Handelsprodukt der Fa. Merck, Darmstadt (Art.-Nr. 7714). Bei der säulenchromatographischen Reinigung der nachfolgend beschriebenen Produkte wurde als stationäre Phase stickstoffgesättigtes Kieselgel 60 verwendet (Merck, Art.-Nr. 7734). Zur Tieftemperatur-Säulenchromatographie wurde die Säule an einen Umwälzkryostaten (z.B. HAAKE F-3 oder LAUDA UK 75-DL) angeschlossen. Für Photoreaktionen diente ein Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150/Z1 der Quarzlampegesellschaft mbH Hanau.

Tetracarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -(η^1 : η^1 -diselenido)dieisen (2)

Eine Lösung von 1.00 g (2.31 mmol) $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (1) in 30 ml Tetrahydrofuran wird mit 185 mg (2.31 mmol) schwarzem Selen versetzt und bei Raumtemperatur ca. 7 h gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand an einer mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan beschickten Säule (1.5 × 40 cm) bei -10°C chromatographiert. Mit Toluol als Laufmittel eluiert man zunächst in einer rotbraunen Zone ca. 50 mg $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$. Mit einem Laufmittelgemisch aus Toluol/Diethylether (10 + 1 Vol.-Teile) folgt der Diselenido-Komplex 2 in einer dunkelrotbraunen Zone, die nach Abziehen des Lösungsmittels aus Tetrahydrofuran/n-Hexan (1 + 2 Vol.-Teile) umkristallisiert wird. Man erhält 1.05 g (90%) dieser Verbindung als dunkelrotbraune Blättchen, die sich ab ca. 100°C allmählich zersetzen. Sie sind mit rotbrauner Farbe gut löslich in Toluol, Diethylether und Tetrahydrofuran.

Elementaranalyse: Gef.: C, 33.18; H, 1.99; O, 12.76; Fe, 21.82. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Fe}_2\text{Se}_2$ (511.8) ber.: C, 32.85; H, 1.97; O, 12.50; Fe, 21.82%. Molmasse 514 (EI- und FD-MS aus Toluol; bzgl. ^{56}Fe , ^{80}Se). IR ($\nu(\text{CO})$ cm^{-1}): 2020st, 2005st, 1972sst [THF]. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, 25°C , CDCl_3): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 4.93 [s].

Umsetzung des Selenido-Komplexes 1 mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$

Eine Lösung von 250 mg (0.578 mmol) $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (1) in 20 ml Tetrahydrofuran wird unter Lichtausschluss bei ca. -30°C mit 116 mg (0.289

mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ versetzt. Nach dem langsamen Aufwärmen rührt man noch 25 min bei Raumtemperatur und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird an einer mit Kieselgel (Akt. I)/n-Hexan beschickten Säule (1.2×40 cm) bei 0°C chromatographiert. Mit Toluol eluiert man in einer dunkelgrünen Zone 160 mg des Chrom-Eisen-Komplexes **3** (87% bzgl. umges. Edukt). Die Charakterisierung erfolgte massenspektrometrisch sowie durch Vergleich der Infrarotspektren mit jenen authentischer Proben [8]. Mit Toluol als Laufmittel folgen in einer kurzen braunen Zone kleine Mengen eines nicht identifizierten Nebenprodukts. Mit Toluol/Diethylether (10 + 3 Vol.-Teile) eluiert man in einer rotbraunen Zone noch ca. 40 mg der Ausgangsverbindung **1**, deren Charakterisierung IR- sowie massenspektrometrisch erfolgte.

Umsetzung des Diselenido-Komplexes 2 mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$

Eine Lösung von 150 mg (2.293 mmol) $(\mu\text{-Se}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**2**) in 15 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren mit 60 mg (0.149 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ versetzt. Nach 20 min entfernt man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und chromatographiert den verbleibenden Rückstand an einer mit Kieselgel (Akt. 1)/n-Hexan beschickten Säule (1.2×35 cm) bei -10°C . Mit Toluol entwickelt man eine lange braune Zone, die nach Abziehen des Lösungsmittels aus Tetrahydrofuran/n-Hexan (1 + 3 Vol.-Teile) umkristallisiert wird. Man erhält ca. 130 mg (90%) des Diselenido-Komplexes **4** als dunkelbraune Blättchen, die sich mit brauner Farbe gut in Toluol, Diethylether und Tetrahydrofuran lösen.

Elementaranalyse: Gef.: C, 33.40; H, 2.26; O, 12.02; Cr, 10.06; Fe, 11.03. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{CrFeSe}_2$ (508.0) ber.: C, 33.10; H, 1.98; O, 12.59; Cr, 10.23; Fe, 10.99%. Molmasse 510 (EI-MS; bzgl. ^{52}Cr , ^{56}Fe , ^{80}Se). IR ($\nu(\text{CO})$ cm^{-1}): 2035st, 1992st, 1929st, 1855st [THF]; 2028st, 1982st, 1924st, 1843st [KBr]. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $+25^\circ\text{C}$, CDCl_3): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 4.89 [s, 5H] 4.79 [s, 5H].

*Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrio]chrom(Fe-Cr) (**3**)*

In einer wassergekühlten Tauchlampenapparatur wird eine Lösung von 1.00 g (2.82 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ und 1.13 g (2.82) mmol $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ in Tetrahydrofuran ca. 40 min bestrahlt. Danach wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand an einer mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan beschickten, wassergekühlten Säule chromatographiert. Mit n-Hexan wird zunächst wenig $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ als hellgrüne Zone abgetrennt. Danach eluiert man das Produkt **3** mit n-Hexan/Toluol (1 + 1 Vol.-Teile) als dunkelgrüne Zone. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ca. 1.9 g (90%) des heterodinuclearen Komplexes **3** in Form eines dunkelgrünen, mikrokristallinen Pulvers. Die Charakterisierung erfolgte massenspektrometrisch sowie durch Vergleich der Infrarotspektren mit jenen authentischer Proben [8].

Umsetzung des Chrom-Eisen-Komplexes 3 mit Selen

Zu einer Lösung von 200 mg (0.529) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{CrFe}(\text{CO})_5$ (**3**) in 40 ml Tetrahydrofuran gibt man bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren 200 mg (2.53 mmol) schwarzes Selen. Es erfolgt ein Farbwechsel von grün nach rotbraun. Nach 1 h wird das Lösungsmittel abgezogen und der verbleibende Rückstand an einer mit

Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan beschickten, wassergekühlten Säule chromatographiert (ca. +15°C). Mit n-Hexan eluiert man zunächst wenig $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ als olivfarbene Zone. Mit Toluol als Laufmittel folgt der Diselenido-Komplex **4** in Form einer braunen Zone. Nach Umkristallisation aus Tetrahydrofuran/n-Hexan (1 + 5 Vol.-Teile) erhält man ca. 240 mg (90%) **4** als dunkelbraune Blättchen. Die Identifizierung erfolgte massenspektrometrisch sowie durch Vergleich der Infrarotspektren mit jenen authentischer Proben.

*Röntgenstrukturanalyse von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{CrFe}(\text{CO})_5$ (**3**) (M.L. Ziegler)*

Kristallgrösse: $0.7 \times 0.5 \times 0.3$ mm; $d(\text{röntg.})$ 1.65 g cm^{-3} ; $F(000) = 760$; Raumgruppe: monoklin, $P2_1/c$; Gitterkonstanten: a 925(3), b 1155(5), c 1432(6) pm; β 99.53(3)°; V $1505 \times 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 4$; linearer Absorptionskoeffizient: μ 16.14 cm^{-1} ; optimale Kristallgrösse: t 0.123 cm; system. Auslöschungen: $0k0$, $h0l$; Messbereich: $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ (Mo- K_α -Strahlung; λ 71.069 pm; Siemens P3-Vierkreisdiffraktometer); 1827 vermessene Reflexe, davon 1710 voneinander unabhängige Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$; $R(\text{isotrop}) = 0.053$; $R(\text{anisotrop}) = 0.032$; $R_w = \sum ||F_c| - |F_o|| \sqrt{\text{wght}} / \sum F_o \sqrt{\text{wght}} = 0.027$ ($\text{wght} = 1/\sigma^2(F)$). Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte über eine Gittermatrix, berechnet aus den Einstellwinkeln von 40 diffraktometrisch zentrierten Reflexen, die der Reflexintensitäten durch θ - 2θ -Abtastung (3-Wertmessung). Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Strukturlösung und -verfeinerung vgl. Lit. [23,24].

*Röntgenstrukturanalyse von $(\mu\text{-Se}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{CrFe}(\text{CO})_4]$ (**4**) (E. Herdtweck)*

Dunkelbraune Kristalle, $0.15 \times 0.10 \times 0.02$ mm; triklin, Raumgruppe $P1$, IT-Nr. 2; a 687.5(2), b 1041.5(6), c 1228.5(3) pm; α 86.37(3), β 76.19(2), γ 73.64(2)°; V $820 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$; $M = 508.0$; T 22°C; $d(\text{röntg.})$ 2.06 g cm^{-3} ; $F(000) = 488$; CAD4 (Enraf-Nonius), Graphit-Monochromator, λ 0.7107 Å (Mo- K_α), Messbereich: $2^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$, $t(\text{max})$ 45 s, $h(-8/8)$, $k(-12/12)$, $l(-14/14)$, 6119 gemessene Reflexe, davon 1970 unbeobachtet mit $I < 1.0\sigma(I)$, 1772 unabhängige Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$; 199 Parameter full-Matrix-verfeinert; Strukturlösung nach Patterson- und direkten Methoden; alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome auf ideale Positionen berechnet und in die Strukturformelberechnung einbezogen; numerische Flächenabsorption auf der Basis von 7 indizierten Flächen, μ 59.4 cm^{-1} ; $R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o| = 0.040$; $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2} = 0.046$; $GOF = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 1.645$; Einheitsgewichte: $\Delta e_0 \text{ \AA}^{-3} = 0.62$; Lit. 23-29.

Dank

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

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, U. Küsthardt, M. Flöel, J. Kulpe, E. Herdtweck und E. Voss, J. Organomet. Chem., 314 (1986) 151.

- 2 Übersicht: W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 56.
- 3 W.A. Herrmann, J. Rohrmann und Ch. Hecht, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) 53.
- 4 W.A. Herrmann, J. Rohrmann, M.L. Ziegler und Th. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) 175.
- 5 W.A. Herrmann, J. Rohrmann, M.L. Ziegler und Th. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 221.
- 6 M.A. El-Hinnawi, A.A. Aruffo, B.D. Santarsiero, D.R. McAlister und V. Schomaker, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1585.
- 7 (a) Th. Madach und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1301; (b) Th. Madach und H. Vahrenkamp, *ibid.*, 34 (1979) 573.
- 8 Th. Madach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 2675.
Die hier beschriebene Synthese von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{CrFe}(\text{CO})_5$ (3) in Ausbeuten von 12% durch Umsetzung äquimolarer Mengen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CrCO}]_2$ unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur erwies sich als nicht reproduzierbar. Anstelle der angegebenen Reaktionszeiten von 28 h werden bei 25°C ca. 4 Wochen oder bei 65°C ca. 2 Tage benötigt. In weit höheren Ausbeuten (90%) ist 3 jedoch photochemisch erhältlich (vgl. Exp. Teil).
- 9 L.Y. Goh, Ch. Wei und E. Sinn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 462.
- 10 W.A. Herrmann, J. Rohrmann, H. Nöth, Ch.K. Narula, I. Bernal und M. Draux, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 189.
- 11 R.D. Adams, D.M. Collins und F.A. Cotton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 749.
- 12 Übersicht: H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 403.
- 13 C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli und M. Sabat, *J. Amer. Chem. Soc.*, 107 (1985) 5318.
- 14 L.Y. Goh, T.W. Hambley und G.B. Robertson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1458.
- 15 C. Gianotti, A.M. Ducourant, H. Chanaud, A. Chiaroni und C. Rice, *J. Organomet. Chem.*, 140 (1977) 289.
- 16 W.A. Herrmann und J. Rohrmann, unveröffentlichte Ergebnisse 1985; J. Rohrmann, Dissertationsarbeit, Technische Universität München 1986.
- 17 J. Rohrmann, W.A. Herrmann, E. Herdtweck, J. Riede, M.L. Ziegler und G. Sergeson, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 18 C.F. Campana, F.Y.-K. Lo und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3060.
- 19 W.A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 314; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 363.
- 20 Zusammenfassung: R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 96 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711 (Nobel-Vortrag).
- 21 Zusammenfassung: F.G.A. Stone, *Angew. Chem.*, 94 (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 85.
- 22 (a) R. Birdwhistell, P. Hackett und A.R. Manning, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) 239; (b) R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 287.
- 23 G.M. Sheldrick, SHELXTL Programm, Version 1980, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen.
- 24 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- 25 B.A. Frenz, *The Enraf-Nonius CAD4 SDP System*, Computing in Crystallography, Delft University Press, Delft, Holland, 1978.
- 26 M. Birkhan und E. Herdtweck, PARAM, Ein Programm zur Verfeinerung von Gitterkonstanten aus dem X RAY76-SYSTEM, Universität Marburg (1979) und TU München, 1986.
- 27 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.
- 28 R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa und E. Herdtweck, STRUX-II, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Universität Marburg (1980) und TU München (1985).
- 29 C.K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratories, Tennessee, USA, 1965.
- 30 W.A. Herrmann und Ch. Hecht, unveröffentlichte Ergebnisse 1986; Ch. Hecht, Dissertationsarbeit, Technische Universität München, in Vorbereitung.