

## Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)(pentaselenido)metall-Komplexe $\text{Cp}_2\text{MSe}_5$ des Ti, Zr, Hf und $(\mu_2\text{-O})(\mu_2\text{-Se}_4)(\text{Cp}_2\text{Hf})_2$ , eine zweikernige Verbindung mit $\text{Se}_4$ - und O-Brücken \*

Norbert Albrecht und Erwin Weiss \*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,  
 D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 28. April 1988)

### Abstract

A facile route to bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)(pentaselenido)metal complexes  $\text{Cp}_2\text{MSe}_5$  ( $\text{M} = \text{Ti}$  (1),  $\text{Zr}$  (2),  $\text{Hf}$  (3)), starting with  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  and  $\text{Li}_2\text{Se}_x$  ( $x$  ca. 5), is described. 3 is readily oxidized to form the binuclear complex  $(\mu_2\text{-O})(\mu_2\text{-Se}_4)(\text{Cp}_2\text{Hf})_2$  (4) which has two different chalcogen bridges. The structures of 1–4 have been determined by X-ray crystallography. Despite having different space groups, compounds 1–3, have very similar molecular structures, i.e.  $\text{MSe}_5$  rings in the chair conformation.  $^1\text{H}$  NMR studies indicate that hindered ring inversions occur. The activation energies for 1 and 2 have been deduced from temperature-dependent spectra.

### Zusammenfassung

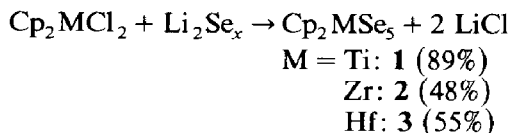
Eine einfache Synthese für Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)(pentaselenido)metall-Komplexe  $\text{Cp}_2\text{MSe}_5$  ( $\text{M} = \text{Ti}$  (1),  $\text{Zr}$  (2),  $\text{Hf}$  (3)) aus  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  und  $\text{Li}_2\text{Se}_x$  ( $x$  ca. 5) wird angegeben. 3 ist leicht oxydierbar unter Bildung des zweikernigen Komplexes  $(\mu_2\text{-O})(\mu_2\text{-Se}_4)(\text{Cp}_2\text{Hf})_2$  (4) mit zwei verschiedenen Chalkogen-Brücken. Die Strukturen von 1–4 wurden röntgenographisch bestimmt. Trotz verschiedener Raumgruppen haben 1–3 sehr ähnliche Molekülstrukturen mit  $\text{MSe}_5$ -Ring in Sessel-Konformation. Nach  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen erfolgen gehinderte Ringinversionen. Aus den temperaturabhängigen Spektren konnten die Aktivierungsenergien ermittelt werden.

---

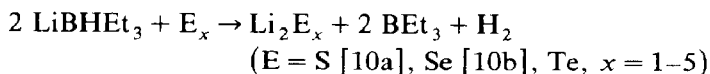
\* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

Seit der ersten Synthese von  $\text{Cp}_2\text{TiS}_5$  [1] und dessen Anwendung zur Darstellung ungewöhnlicher Schwefel-Ringe  $\text{S}_n$  (z.B. von  $\text{S}_7$ ,  $\text{S}_{10}$  [2]) besteht ein fortdauerndes Interesse [3] an Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)(pentasulfido)metall-Verbindungen. Das Vorliegen eines  $\text{TiS}_5$ -Sechsrings in  $\text{Cp}_2\text{TiS}_5$  wurde schon früh [4] bewiesen; dabei wurden röntgenographisch zwei verschiedene monokline Phasen mit weitgehend übereinstimmenden Molekülparametern gefunden. Die Strukturen der Analogverbindungen  $\text{Cp}_2\text{ZrS}_5$  und  $\text{Cp}_2\text{HfS}_5$  wurden erst in neuerer Zeit [5] ermittelt.

An unsere Untersuchungen über chalkogenverbrückte Übergangsmetallverbindungen [6] anknüpfend, befassten wir uns auch mit einigen Selenido-Metallkomplexen [7]. Das schon von Köpf et al. [1b] durch Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{Se}_x$  erhaltene Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)(pentaselenido)titan  $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$  (Ausb. 87%) eignet sich für die Synthese von cyclo-Selen  $\text{Se}_n$  (z.B.  $n = 7$ ) oder cyclo-Selensulfiden (z.B.  $\text{Se}_5\text{S}$ ,  $\text{Se}_5\text{S}_2$  [8]). Es wurde später [9] auf einem präparativ einfacheren Weg auch aus  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  und  $\text{Li}_2\text{Se}_x$  dargestellt. Ohne Kenntnis dieser Arbeiten stellten wir in gleicher Weise sowohl  $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$ , zusätzlich aber auch die analogen Zirkon- und Hafnium-Verbindungen her [7]:



Da die Ausgangsverbindungen  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  und  $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$  wasser- und luftempfindlich sind, muß man wasserfreie Polyselenid-Lösungen einsetzen. Diese lassen sich aus käuflichem  $\text{LiBHET}_3$  ("Super-Hydride") und elementarem Chalkogen in THF rasch und bequem darstellen [10]:



Dieses Verfahren bietet daher erhebliche Vorteile gegenüber der erstgenannten Methode. Neuerdings wurde auch die Darstellung von  $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$  aus  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  und Trimethyltetradecylammonium-polyselenid beschrieben [11].

Ogleich hier und auch bei Verwendung von  $\text{Na}_2\text{E}_x$  bzw.  $\text{Li}_2\text{E}_x$  die eingesetzten Polychalkogenide nur annähernd den Zusammensetzungen mit  $x = 5$  entsprechen, werden ausschließlich die Pentasulfido- bzw. -Pentaseleido-Komplexe erhalten. Während also bei den metallfreien cyclo-Chalkogenen (z.B.  $\alpha$ - $\text{S}_8$  oder  $\alpha$ - $\text{Se}_8$ ) der Achtring am stabilsten ist, sind bei den Metalla-Derivaten die Sechsringe als besonders spannungsfreie Systeme bevorzugt.

Bei der Darstellung von **3** aus  $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$  und  $\text{Li}_2\text{Se}_x$  erhielten wir unerwartet ein weiteres Produkt **4**, welches sich röntgenographisch als eine zweikernige Hf-Verbindung mit einer Tetraselenido- und einer Oxo-Brücke erwies. Wahrscheinlich ist die Bildung von **4** auf die Anwesenheit geringer Wassermengen entweder bei der Darstellung oder bei der Aufarbeitung zurückzuführen. Es wurde auch beobachtet, daß **3** bei Luftzutritt langsam in **4** übergeht. Die Metalle der IV. Nebengruppe sind für ihre Oxophilie bekannt; sie nimmt in der Reihenfolge Ti-Zr-Hf zu. Weitere Beispiele oxoverbrückter Metallocene sind die Verbindungen  $(\mu_2\text{-O})[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2$  [12a],  $(\mu_2\text{-O})[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$  [12b],  $(\mu_2\text{-O})[\text{Cp}_2\text{ZrCl}]_2$  [12c] und  $(\mu_2\text{-O})[\text{Cp}_2\text{HfMe}]_2$  [12d].

## Röntgenographische Untersuchungen

Von allen Pentaselenido-Komplexen **1–3** sowie der Zweikern-Verbindung **4** wurden röntgenographisch die Kristallstrukturen ermittelt [7]. Unabhängig davon publizierten Dehnicke et al. [11] inzwischen die Struktur von **1** mit nahezu identischen Ergebnissen.

Einkristalle von **1–4** wurden durch Abkühlen von gesättigten Lösungen der Substanzen in Chloroform auf  $-30^\circ\text{C}$  erhalten und in Lindemann-Röhrchen unter Ar-Schutz präpariert. Die Messungen erfolgten mit einem Syntex P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\theta/2\theta$ -Scan). Die Strukturen wurden mittels Patterson-Synthesen gelöst (Programm SHELXS [13]) und die Nichtwasserstoff-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (Programm SHELX [14]). H-Atome wurden nur bei **1** und **2** (mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren) berücksichtigt; die C–H-Bindungslängen waren dabei auf 96 pm fixiert.

### Kristalldaten von **1** ( $C_{10}H_{10}Se_5Ti$ )

Triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a$  813.5(3),  $b$  827.5(4),  $c$  1198.2(7) pm,  $\alpha$  96.21(4),  $\beta$  106.18(4),  $\gamma$  108.93(3)°,  $V$  715 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $Z$  = 2,  $d_{\text{ber}}$  2.661 g cm<sup>-3</sup>, linearer Absorptionskoeffizient  $\mu$  129.5 cm<sup>-1</sup>, vermessener Kristall 0.14 × 0.19 × 0.06 cm, numerische Absorptionskorrektur, Messungen bis  $\theta = 30^\circ$ ; 4652, davon 2283 signifikante und symmetrieunabhängige Reflexe mit  $F_0 > 4\sigma(F_0)$ .  $F(000) = 524$ , Reflex/Parameter-Verhältnis 15.6,  $R = 0.059$ ,  $R_w = 0.064$ .

### Kristalldaten von **2** ( $C_{10}H_{10}Se_5Zr$ )

Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a$  1330.2(2),  $b$  840.0(1),  $c$  1417.9(3) pm,  $\beta$  113.51(1)°,  $V$  1453 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $d_{\text{ber}}$  2.817 g cm<sup>-3</sup>, linearer Absorptionskoeffizient  $\mu$  128.7 cm<sup>-1</sup>, vermessener Kristall 0.16 × 0.20 × 0.13 cm, keine numerische Absorptionskorrektur, da etwa sphärischer Kristall, Messungen bis  $\theta = 25^\circ$ ; 2968, davon 2283 signifikante und symmetrieunabhängige Reflexe mit  $F_0 > 4\sigma(F_0)$ .  $F(000) = 1120$ , Reflex/Parameter-Verhältnis 13.4,  $R = 0,059$ ,  $R_w = 0.055$ .

### Kristalldaten von **3** ( $C_{10}H_{10}Se_5Hf$ )

Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a$  936.7(4),  $b$  1366.2(4),  $c$  1165.3(5) pm,  $\beta$  93.93(4)°,  $V$  1488 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $d_{\text{ber}}$  3.140 g cm<sup>-3</sup>, linearer Absorptionskoeffizient  $\mu$  186 cm<sup>-1</sup>, vermessener Kristall 0.10 × 0.05 × 0.10 cm, numerische Absorptionskorrektur, Messungen bis  $\theta = 30^\circ$ ; 3038, davon 2082 signifikante und symmetrieunabhängige Reflexe mit  $F_0 > 4\sigma(F_0)$ .  $F(000) = 1248$ , Reflex/Parameter-Verhältnis 13.7,  $R = 0.063$ ,  $R_w = 0.071$ .

### Kristalldaten von **4a** ( $C_{20}H_{20}Se_4OHf_2 \cdot CHCl_3$ )

Orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbca$ ,  $a$  1550.7(11),  $b$  1756.2(13),  $c$  1958.8(11) pm,  $V$  5334 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $Z$  = 8,  $d_{\text{ber}}$  2.555 g cm<sup>-3</sup>, linearer Absorptionskoeffizient  $\mu$  130 cm<sup>-1</sup>, vermessener Kristall 0.24 × 0.24 × 0.24 cm, numerische Absorptionskorrektur, Messungen bis  $\theta = 25^\circ$ ; 5426, davon 2960 signifikante und symmetrieunabhängige Reflexe mit  $F_0 > 4\sigma(F_0)$ .  $F(000) = 3888$ , Reflex/Parameter-Verhältnis 11.0,  $R = 0.086$ ,  $R_w = 0.069$ .

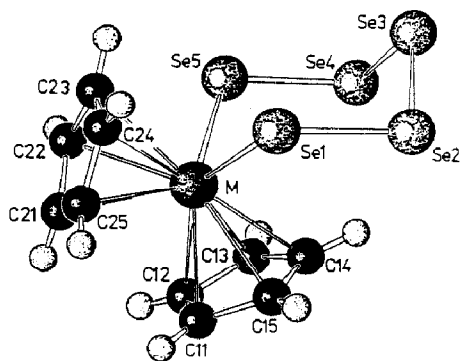


Fig. 1. SCHAKAL-Darstellung von  $\text{Cp}_2\text{MSe}_5$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ).

**Kristalldaten von 4b** ( $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Se}_4\text{OHf}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ )

Orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbca$ ,  $a$  1522.3(9),  $b$  1711.1(15),  $c$  1991.9(12) pm,  $V$   $51.88 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $d_{\text{ber}}$   $2.577$  g cm<sup>-3</sup>, linearer Absorptionskoeffizient  $\mu$   $131$  cm<sup>-1</sup>, vermessener Kristall  $0.10 \times 0.10 \times 0.06$  cm, numerische Absorptionskorrek-

Tabelle 1

Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}} \cdot 10^{-3}$  ( $U_{\text{iso}}$  für H-Atome) für  $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$  (1)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}$
Ti	1.0182(3)	0.7667(3)	0.2792(2)	0.023(1)
Se(1)	0.8076(2)	0.6078(2)	0.3919(1)	0.042(1)
Se(2)	0.5153(2)	0.4345(2)	0.2511(2)	0.051(1)
Se(3)	0.5795(2)	0.2056(2)	0.1613(2)	0.046(1)
Se(4)	0.7326(2)	0.3225(2)	0.0316(1)	0.040(1)
Se(5)	1.0280(2)	0.4878(2)	0.1699(1)	0.033(1)
C(11)	0.956(2)	1.017(2)	0.234(1)	0.051(10)
C(12)	1.026(2)	0.963(2)	0.148(1)	0.049(9)
C(13)	0.897(2)	0.796(2)	0.079(1)	0.040(8)
C(14)	0.749(2)	0.751(2)	0.125(1)	0.043(8)
C(15)	0.788(2)	0.890(2)	0.219(1)	0.055(9)
C(21)	1.315(2)	0.982(2)	0.368(2)	0.059(13)
C(22)	1.341(2)	0.826(3)	0.340(1)	0.055(14)
C(23)	1.272(2)	0.715(2)	0.411(1)	0.045(9)
C(24)	1.209(2)	0.801(2)	0.483(1)	0.044(10)
C(25)	1.232(2)	0.967(2)	0.461(1)	0.049(10)
H(11)	1.016(2)	1.124(2)	0.293(1)	0.081(19)
H(12)	1.140(2)	1.027(2)	0.137(1)	0.081(9)
H(13)	0.908(2)	0.727(2)	0.014(1)	0.081(19)
H(14)	0.642(2)	0.644(2)	0.098(1)	0.081(19)
H(15)	0.710(2)	0.896(2)	0.265(1)	0.081(19)
H(21)	1.347(2)	1.081(2)	0.333(2)	0.081(19)
H(22)	1.395(2)	0.799(3)	0.283(1)	0.081(19)
H(23)	1.270(2)	0.598(2)	0.409(1)	0.081(19)
H(24)	1.157(2)	0.753(2)	0.540(1)	0.081(19)
H(25)	1.199(2)	1.053(2)	0.499(1)	0.081(19)

Tabelle 2

Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}} \cdot 10^{-3}$  ( $U_{\text{iso}}$  für H-Atome) für  $\text{Cp}_2\text{ZrSe}_5$  (2)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}$
Zr(1)	0.2351(1)	0.1846(2)	0.1646(1)	0.030(1)
Se(1)	0.1050(1)	0.0739(2)	0.2514(1)	0.042(1)
Se(2)	0.1584(1)	-0.1911(2)	0.2900(1)	0.050(1)
Se(3)	0.3295(1)	-0.1732(2)	0.4267(1)	0.050(1)
Se(4)	0.4505(1)	-0.1056(2)	0.3532(1)	0.048(1)
Se(5)	0.4259(1)	0.1696(2)	0.3256(1)	0.039(1)
C(11)	0.161(2)	0.096(2)	-0.018(1)	0.057(13)
C(12)	0.272(1)	0.135(2)	0.009(1)	0.052(11)
C(13)	0.333(1)	0.028(2)	0.079(1)	0.051(10)
C(14)	0.263(2)	-0.079(2)	0.095(1)	0.058(14)
C(15)	0.154(2)	-0.040(2)	0.037(1)	0.060(12)
C(21)	0.166(2)	0.440(2)	0.071(1)	0.077(20)
C(22)	0.272(2)	0.467(2)	0.144(3)	0.134(35)
C(23)	0.268(2)	0.458(2)	-0.241(2)	0.078(19)
C(24)	0.158(2)	0.420(2)	0.224(2)	0.098(25)
C(25)	0.105(1)	0.411(2)	0.124(2)	0.059(15)
H(11)	0.099(2)	0.152(2)	-0.067(1)	0.071(17)
H(12)	0.300(1)	0.222(2)	-0.018(1)	0.071(17)
H(13)	0.412(1)	0.026(2)	0.112(1)	0.071(17)
H(14)	0.286(2)	-0.168(2)	0.141(1)	0.071(17)
H(15)	0.090(2)	-0.093(2)	0.035(1)	0.071(17)
H(21)	0.143(2)	0.442(2)	-0.003(1)	0.071(17)
H(22)	0.336(2)	0.489(2)	0.132(3)	0.071(17)
H(23)	0.327(2)	0.473(2)	0.307(2)	0.071(17)
H(24)	0.127(2)	0.404(2)	0.274(2)	0.071(17)
H(25)	0.028(1)	0.386(2)	0.091(2)	0.071(17)

tur, Messungen bis  $\theta = 25^\circ$ ; 3419, davon 1176 signifikante und symmetrieunabhängige Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ .  $F(000) = 3680$ , Reflex/Parameter-Verhältnis 13.5,  $R = 0.12$ ,  $R_w = 0.12$ .

Die Tabellen 1–4 enthalten die resultierenden Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren\*; Figur 1 zeigt eine SCHAKAL-Darstellung [15] der Moleküle mit Angaben der Atomnummerierungen.

## Strukturbeschreibung

### *Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)(pentaselenido)metall-Komplexe*

Wie erwartet besitzen die Verbindungen 1–3 die in Fig. 1 dargestellte Struktur mit einer Sesselkonformation des  $\text{MSe}_5$ -Ringes. Ein Vergleich der wesentlichen Bindungsabstände und -winkel (Tab. 5) zeigt besonders für die  $\text{MSe}_5$ -Einheit weitgehende Übereinstimmung, speziell bei den Verbindungen 2 und 3. Bekanntlich unterscheiden sich die Kovalenz- und Ionenradien von Zr und Hf wegen der Lanthanidenkontraktion nur wenig.

\* Die vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter der Nr. CSD-53096 hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 3

Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren  $U_{eq} \cdot 10^{-3}$  für  $Cp_2HfSe_5$  (3)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$
Se(1)	0.2647(2)	0.2169(1)	0.7695(2)	0.050(1)
Se(2)	0.1120(2)	0.3518(2)	0.7826(2)	0.057(1)
Se(3)	0.0718(2)	0.4041(2)	0.5932(2)	0.056(1)
Se(4)	0.2783(2)	0.4931(1)	0.5568(2)	0.048(1)
Se(5)	0.4390(2)	0.3668(1)	0.5224(2)	0.038(1)
Hf	0.5141(1)	0.2958(1)	0.7273(1)	0.038(1)
C(11)	0.642(3)	0.357(2)	0.907(2)	0.073(2)
C(12)	0.690(2)	0.412(2)	0.814(2)	0.060(1)
C(13)	0.582(2)	0.469(1)	0.775(2)	0.050(1)
C(14)	0.464(3)	0.447(1)	0.836(2)	0.057(2)
C(15)	0.502(3)	0.377(2)	0.918(2)	0.057(2)
C(21)	0.732(3)	0.202(2)	0.709(3)	0.083(2)
C(22)	0.670(4)	0.209(2)	0.595(2)	0.083(3)
C(23)	0.549(3)	0.151(2)	0.597(2)	0.077(2)
C(24)	0.536(4)	0.116(1)	0.705(3)	0.083(3)
C(25)	0.650(3)	0.145(2)	0.771(2)	0.060(2)

Tabelle 4

Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren  $U_{eq} \cdot 10^{-3}$  für  $Cp_4Hf_2OSe_4 \cdot CHCl_3$  (4a)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$
Hf(1)	0.5299(1)	0.3434(1)	0.9100(1)	0.038(1)
Hf(2)	0.6472(1)	0.2007(1)	0.7916(1)	0.038(1)
Se(1)	0.6680(3)	0.3602(3)	0.9905(2)	0.051(4)
Se(2)	0.7726(3)	0.4182(3)	0.9220(2)	0.055(4)
Se(3)	0.8463(3)	0.3226(3)	0.8644(2)	0.059(5)
Se(4)	0.7713(3)	0.3009(3)	0.7615(2)	0.055(4)
O	0.576(2)	0.267(2)	0.849(1)	0.050(25)
C(1)	0.560(3)	0.481(2)	0.880(2)	0.039(12)
C(2)	0.570(3)	0.439(2)	0.823(2)	0.043(12)
C(3)	0.493(2)	0.413(2)	0.801(2)	0.039(11)
C(4)	0.431(3)	0.436(3)	0.850(2)	0.055(14)
C(5)	0.477(2)	0.480(2)	0.900(2)	0.034(10)
C(6)	0.501(3)	0.250(3)	1.005(3)	0.074(17)
C(7)	0.454(3)	0.230(3)	0.956(3)	0.087(19)
C(8)	0.391(3)	0.284(3)	0.943(2)	0.064(15)
C(9)	0.408(3)	0.343(3)	0.991(2)	0.058(14)
C(10)	0.470(3)	0.322(2)	1.030(2)	0.046(12)
C(11)	0.645(4)	0.216(3)	0.666(2)	0.066(14)
C(12)	0.622(3)	0.141(3)	0.676(2)	0.041(12)
C(13)	0.544(2)	0.139(2)	0.712(2)	0.038(11)
C(14)	0.519(3)	0.218(2)	0.713(2)	0.054(13)
C(15)	0.581(2)	0.264(2)	0.687(2)	0.033(11)
C(16)	0.773(4)	0.127(3)	0.844(2)	0.083(18)
C(17)	0.724(3)	0.075(3)	0.810(3)	0.076(17)
C(18)	0.642(4)	0.064(3)	0.833(2)	0.070(15)
C(19)	0.639(3)	0.111(3)	0.888(2)	0.059(14)
C(20)	0.713(3)	0.150(3)	0.896(2)	0.057(13)
C	0.124(2)	0.000(4)	0.419(4)	0.09(2)
Cl(1)	0.027(1)	0.048(1)	0.418(1)	0.11(1)
Cl(2)	0.135(2)	-0.061(1)	0.355(1)	0.14(1)
Cl(3)	0.203(2)	0.068(2)	0.415(2)	0.17(1)

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für 1–3

Atome	Cp <sub>2</sub> TiSe <sub>5</sub>	Cp <sub>2</sub> ZrSe <sub>5</sub>	Cp <sub>2</sub> HfSe <sub>5</sub>
M–Se(1)	258.8(2)	265.9(2)	265.0(2)
M–Se(5)	256.4(2)	265.4(2)	262.8(2)
Se(1)–Se(2)	236.3(2)	233.5(2)	234.5(3)
Se(2)–Se(3)	235.2(2)	233.2(2)	232.6(3)
Se(3)–Se(4)	234.9(2)	231.1(2)	234.8(3)
Se(4)–Se(5)	235.5(2)	234.5(2)	234.2(3)
M–Cp(1) <sup>a</sup>	206.5(3)	220.6(1)	219.3(1)
M–Cp(2) <sup>a</sup>	207.6(3)	220.2(1)	218.8(1)
Se(1)–M–Se(5)	95.4(1)	99.3(1)	97.7(1)
M–Se(1)–Se(2)	108.4(1)	104.4(1)	104.0(1)
M–Se(5)–Se(4)	108.6(1)	102.2(1)	104.6(1)
Se(1)–Se(2)–Se(3)	101.3(1)	103.8(1)	103.8(1)
Se(2)–Se(3)–Se(4)	105.6(1)	105.4(1)	104.4(1)
Se(3)–Se(4)–Se(5)	100.0(1)	104.0(1)	101.3(1)
Cp(1)–M–Cp(2) <sup>b</sup>	49.7(1)	51.8(1)	51.6(1)

<sup>a</sup> Abstand zum Mittelpunkt des Cp-Ringes. <sup>b</sup> Winkel zu den Mittelpunkten der Cp-Ringe.

Es ist bemerkenswert, daß bei weitestgehender Ähnlichkeit der Moleküle ihre Packungen im Kristall doch so stark differieren, daß jede Verbindung in einer anderen Raumgruppe kristallisiert. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits bei Cp<sub>2</sub>TiS<sub>5</sub> gemacht [4b].

Eine Vorstellung von der kompakten Molekülgestalt vermittelt die Fig. 2 am Beispiel von 1. Die hauptsächlichen Unterschiede von 2 und 3 im Vergleich zu 1 beruhen in deren um etwa 12 pm größeren M–Cp-Abständen. Bei den M–Se-Abständen ist der Effekt geringer (Mittelwerte Ti–Se 257.6, Zr–Se 265.6, Hf–Se 263.9 pm).

Die Metall–Selen-Abstände lassen sich als Einfachbindungen beschreiben, im Gegensatz zum sehr kurzen V–Se-Abstand (229.7 pm) in μ-Se[V(CO)<sub>3</sub>dppe]<sub>2</sub>, der hier eindeutig auf Mehrfach-Bindungsanteilen zurückzuführen ist [6a]. Se–Se-Abstände und Se–Se–Se-Winkel sind normal; sie entsprechen weitgehend den Werten der verschiedenen Se<sub>8</sub>-Modifikationen [16]. Auf die ausführlichere Struk-

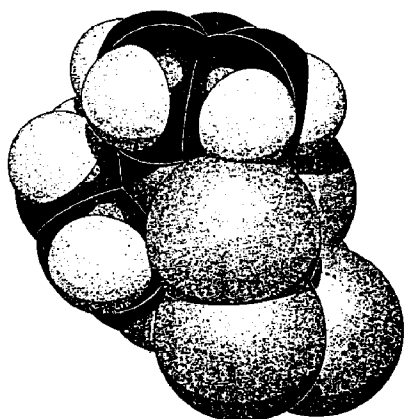
Fig. 2. SCHAKAL-Darstellung von Cp<sub>2</sub>TiSe<sub>5</sub> (Kalottenmodell mit van der Waals-Radien).

Tabelle 6

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel (°) für **4a**

Hf(1)–Se(1)	267.5(5)	Hf(1)–Cp(1)	223.2(2)
Hf(2)–Se(4)	267.4(5)	Hf(1)–Cp(2)	221.8(2)
Se(1)–Se(2)	233.8(7)	Hf(2)–Cp(3)	221.5(2)
Se(2)–Se(3)	232.3(7)	Hf(2)–Cp(4)	221.8(2)
Se(3)–Se(4)	235.8(8)	Hf(1)–O	193(3)
		Hf(2)–O	196(3)
Hf(1)–Se(1)–Se(2)	105.4(2)	Hf(1)–O–Hf(2)	167.4(17)
Hf(2)–Se(4)–Se(3)	105.8(2)	O–Hf(1)–Se(1)	98.2(8)
Se(1)–Se(2)–Se(3)	107.7(3)	O–Hf(2)–Se(4)	98.1(9)
Se(2)–Se(3)–Se(4)	106.8(3)	Cp(1)–Hf(1)–Cp(2)	52.0(2)
		Cp(3)–Hf(2)–Cp(4)	50.9(2)

turdiskussion für  $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$  bei [11] wird verwiesen. NMR-Untersuchungen zur Stabilität der  $\text{MSe}_5$ -Ringe im gelösten Zustand werden anschließend beschrieben.

#### *Tetra(di- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\mu_2$ -oxo)( $\mu_2$ -tetraselenido)dihafnium (4)*

Diese Verbindung wurde sowohl aus Chloroform als auch aus Aceton umkristallisiert und dabei zwei verschiedene Solvate erhalten:  $\text{Cp}_4\text{Hf}_2\text{OSe}_4 \cdot \text{CHCl}_3$  (**4a**) und  $\text{Cp}_4\text{Hf}_2\text{OSe}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$  (**4b**). Beide kristallisieren in der gleichen Raumgruppe  $\text{Pbca}$  mit etwas unterschiedlichen Zellparametern. Es werden hier ausführlicher nur die genaueren Ergebnisse für **4a** mitgeteilt; Einzelheiten zur Struktur von **4b** [7] wurden hinterlegt (siehe Fußnote) und sind auf Anfrage erhältlich.

Bemerkenswert für **4** ist die Überbrückung zweier Metallocene durch zwei unterschiedliche Chalkogen-Fragmente. Während  $\mu_2$ -Oxo-Brücken, wie bereits erwähnt, häufiger gefunden werden, ist die  $\text{Se}_4$ -Brücke in **4** der bisher größte Polyselenido-Brückenligand. Die Se–Se–Se-Winkel sind zwar etwas größer als in **1–3**, mit jenen aber durchaus vergleichbar. Ähnliches gilt für die Hf–Se–Se-Winkel. Somit sind das  $\text{MSe}_5$ - und das  $\text{Hf}_2\text{OSe}_4$ -System trotz unterschiedlicher Ringgröße weitgehend spannungsfrei.

#### NMR-Spektroskopische Untersuchungen an $\text{Cp}_2\text{MSe}_5$ (M = Ti, Zr, Hf)

Bald nach der Erstsynthese von  $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$  wurde festgestellt [1b], daß die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten temperaturabhängig sind. Bei Raumtemperatur beobachtet man zwei scharfe Signale, welche bei etwa 363 K koaleszieren und bei 393 K in ein scharfes Einzelsignal übergehen. Demnach liegt eine gehinderte Ringinversion zwischen zwei Sesselkonformationen vor, die durch Erwärmen angeregt wird. Für die Inversion in  $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$  ermittelten Abel et al. [17] aus Koaleszenztemperatur und Signal-Linienbreite die genauen Aktivierungsparameter; sie fanden für die Aktivierungsenergie einen Wert  $E_a = 69.1 \pm 2.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Auch  $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$  (**1**) zeigt ein analoges Verhalten [1b], doch konnte der Koaleszenzpunkt bisher noch nicht ermittelt werden, da **1** oberhalb  $100^\circ\text{C}$  irreversibel mit dem als Lösungsmittel verwendeten  $\text{Me}_2\text{S}_2$  reagierte. Bei Verwendung von Toluol- $d_6$  als Lösungsmittel konnten wir nun die Koaleszenz der NMR-Signale für **1** bei etwa 365 K beobachten (Fig. 3).



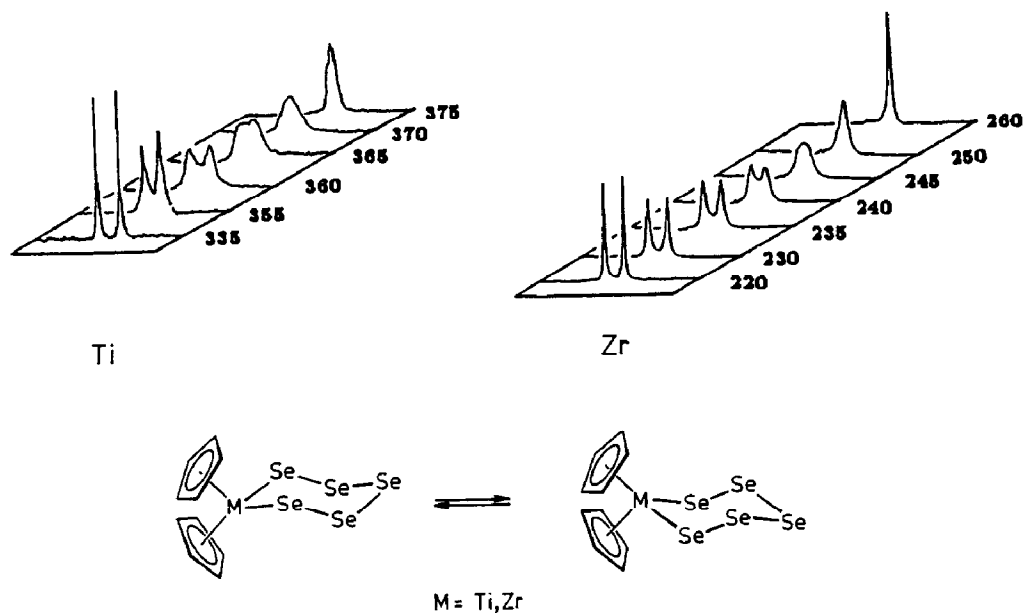


Fig. 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $\text{Cp}_2\text{MSe}_5$  ( $M = \text{Ti, Zr}$ ) bei unterschiedlichen Meßtemperaturen (K).

Demnach zeigen  $\text{Cp}_2\text{ZrSe}_5$  (**2**) und  $\text{Cp}_2\text{HfSe}_5$  (**3**) in Lösung ( $\text{CDCl}_3$ ) bereits bei Raumtemperatur rasche Ringinversion, da nur ein Signal beobachtet wird. Beim Abkühlen auf 220 K erfolgt bei **3** noch keine Signalaufspaltung. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Signal der Zr-Verbindung spaltet jedoch unterhalb 240 K auf. Aus diesen Werten lassen sich folgende Ringinversionsenergien  $\Delta G_{\text{T}}^\ddagger$  abschätzen:  $75 \text{ kJ mol}^{-1}$  (**1**) und  $55 \text{ kJ mol}^{-1}$  (**2**).

### Experimenteller Teil

*Darstellung von  $\text{Cp}_2\text{TiSe}_5$  (**1**),  $\text{Cp}_2\text{ZrSe}_5$  (**2**) und  $\text{Cp}_2\text{HfSe}_5$  (**3**) aus  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{Se}_x$  ( $x$  ca. 5) (nach [1b], für  $M = \text{Ti}$  optimierte Synthese)*

Unter  $\text{N}_2$ -Schutz tropft man zu einer Lösung von 2.0 mmol (0.50 g)  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  in 15 ml Aceton die Suspension von 2.0 mmol (0.88 g)  $\text{Na}_2\text{Se}_x$  in 15 ml THF und rührt bei  $20^\circ\text{C}$  30 min lang. Das filtrierte Reaktionsgemisch wird im Vakuum zur Trockne eingengt und mit mehreren Portionen Chloroform extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden bis auf ca. 20 ml eingengt und bei  $-30^\circ\text{C}$  auskristallisiert. Ausb. an **1** 1.0 g (89%), dunkelviolette Kristalle, Schmp.  $213^\circ\text{C}$ . Gef.: C, 21.2; H, 1.7; Se, 67.2; Ti, 8.4.  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Se}_5\text{Ti}$  (572.9) ber.: C, 20.98; H, 1.76; Se, 68.90; Ti, 8.36%.

Die Zr-Verbindung **2** wurde in analoger Weise aus  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (2.0 mol, 0.59 g) und  $\text{Na}_2\text{Se}_x$  (2.0 mol, 0.88 g) in 40 ml THF dargestellt. Die farblose Lösung färbt sich dabei langsam gelborange (Reaktionszeit 14 h). Ausb. 0.59 g (48%), dunkelorange Blättchen, Schmp.  $203^\circ\text{C}$ .

Analog erhält man **3** aus  $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$  (0.92 mmol, 0.35 g) und  $\text{Na}_2\text{Se}_x$  (0.92 mmol, 0.41 g) in 30 ml THF. Ausb. 40%, orange Kristalle, Schmp.  $> 260^\circ\text{C}$ .

*Darstellung von  $\text{Cp}_2\text{ZrSe}_5$  (**2**) aus  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  und  $\text{Li}_2\text{Se}_x$*

Aus 6 ml einer 1 M  $\text{LiBHET}_3$ -Lösung in THF ("Super-Hydride", Fa. Aldrich) und 1.19 g (15.0 mmol) grauem Se-Pulver stellt man zunächst eine  $\text{Li}_2\text{Se}_x$ -Lösung

her ( $x$  ca. 5), zu der man 0.88 g (3.0 mmol)  $Cp_2ZrCl_2$  in 40 ml THF hinzufügt. Man rührt noch 2 h, engt zur Trockene ein, extrahiert zweimal mit je 10 ml  $CHCl_3$  und kühlt zur Kristallisation auf  $-30^\circ C$ . Ausb. an 2 1.10 g (60%).

*Darstellung von  $Cp_2HfSe_5$  (3) und  $Cp_4Hf_2OSe_4$  (4) aus  $Cp_2HfCl_2$  und  $Li_2Se_x$*

0.35 g (0.92 mmol)  $Cp_2HfCl_2$  versetzt man mit einer Lösung von  $Li_2Se_x$ , dargestellt aus 0.37 g (4.6 mmol) grauem Se-Pulver und 1.95 ml einer 1 M  $LiBHfEt_3$ -Lösung in THF. Es erfolgt eine Farbänderung von dunkelbraun nach gelbbraun. Nach 6 h wird bei verm. Druck zur Trockne eingeeengt und der Rückstand zweimal mit je 10 ml  $CHCl_3$  extrahiert. Nach Abkühlen auf  $-30^\circ C$  kristallisieren 0.38 g des Gemisches von 3 und 4. Hellgelbe Kristalle von 4 wurden für die Röntgenstrukturanalyse entnommen. Extraktion des Produkts mit  $CH_2Cl_2$  ergab 3. Ausb. 0.37 g (55%).

### Dank

Wir danken Herrn Dr. J. Kopf für die Messung der Einkristalle und die Hilfe bei der Absorptionskorrektur sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für Personal- und Sachmittel.

### Literatur

- 1 (a) E. Samuel, Bull. Soc. Chim. Fr., (1966) 3548, (b) H. Köpf, B. Block und M. Schmidt, Chem. Ber., 101 (1968) 272.
- 2 H. Schmidt, B. Block, H.D. Block, H. Köpf und E. Wilhelm, Angew. Chem., 80 (1968) 660; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 7 (1968) 632.
- 3 M. Draganjac und T.B. Rauchfuss, Angew. Chem., 97 (1985) 745; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24 (1985) 632.
- 4 (a) E.F. Epstein, I. Bernal und H. Köpf, J. Organomet. Chem., 26 (1971) 229; (b) E.G. Muller, J.L. Petersen und L.F. Dahl, J. Organomet. Chem., 111 (1976) 91.
- 5 A. Shaver, J.M. McCall, V.W. Day und S. Vollmer, Can. J. Chem., 65 (1987) 1676.
- 6 (a) J. Schiemann, P. Hübener und E. Weiss, Angew. Chem., 95 (1983) 1021; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 980; (b) N. Albrecht, P. Hübener, U. Behrens und E. Weiss, Chem. Ber., 118 (1985) 4059.
- 7 N. Albrecht, Dissertation Universität Hamburg 1986.
- 8 R. Steudel, M. Papavassiliou, E.-M. Strauss und R. Laitinen, Angew. Chem., 98 (1986) 81; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25 (1986) 99.
- 9 A. Shaver und J.M. McCall, Organometallics, 3 (1984) 1823.
- 10 (a) J.A. Gladysz, V.K. Wong und B.S. Kick, Tetrahedron, 2 (1979) 2329; (b) J.A. Gladysz, J.L. Hornby und J.E. Garbe, J. Org. Chem., 43 (1978) 1204.
- 11 D. Fenske, J. Adel und K. Dehnicke, Z. Naturforsch. B, 42 (1987) 931.
- 12 (a) B. Honold, U. Thewaldt, M. Herberhold, H.G. Alt, L.B. Kool und M.D. Rausch, J. Organomet. Chem., 314 (1986) 105; (b) Y. LePage, J.D. McCowan, B.K. Hunter und R.D.J. Heyding, J. Organomet. Chem., 193 (1980) 201; (c) J.F. Clarke und M.G.B. Drew, Acta Cryst., B30 (1974) 2267; (d) F.R. Fronczek, E.C. Baker, P.R. Sharpe, K.N. Raymond, H.G. Alt und M.D. Rausch, Inorg. Chem., 15 (1976) 2284.
- 13 G.M. Sheldrick, SHELXS-84, Programs for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen 1984.
- 14 G.M. Sheldrick, SHELX, Programs for Crystal Structure Determination, University Cambridge 1975.
- 15 E. Keller, SCHAKAL, Ein Fortran-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Universität Freiburg, 1981.
- 16 R. Steudel und E.-M. Strauss, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 28 (1984) 135.
- 17 E.W. Abel, M. Booth und K.G. Orrell, J. Organomet. Chem., 160 (1978) 75.