

*Journal of Organometallic Chemistry*, 377 (1989) 105–122  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 20093

## Selenobenzaldehyd-Komplexe von Chrom und Wolfram: Synthese, Struktur und $\eta^1/\eta^2$ -Isomerie

**Helmut Fischer \***,

*Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz 1 (B.R.D.)*

**Siegfried Zeuner, Ulrike Gerbing, Jürgen Riede,**

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,  
 D-8046 Garching (B.R.D.)*

**und Cornelius G. Kreiter**

*Fachbereich Chemie, Anorganische Chemie, Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Str.,  
 D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)*

(Eingegangen den 19. Mai 1989)

### Abstract

The benzylidene(pentacarbonyl)chromium and -tungsten complexes  $(\text{CO})_5\text{M}\{[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R-}p)\text{H}]\}$  (II) ( $\text{M} = \text{Cr}$ :  $\text{R} = \text{H}$  (a),  $\text{OMe}$  (b);  $\text{M} = \text{W}$ :  $\text{R} = \text{CF}_3$  (c),  $\text{H}$  (d),  $\text{Me}$  (e),  $\text{OMe}$  (f),  $\text{OEt}$  (g)) react with  $[\text{NEt}_4]\text{SeCN}$  by insertion of the selenium atom into the metal–benzylidene carbon bond to give pentacarbonyl(selenobenzaldehyde) complexes,  $(\text{CO})_5\text{M}[\text{Se}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R-}p)\text{H}]$  (IIIa–g). The IR spectra of  $\eta^1$ -III and  $\eta^2$ -III differ significantly. In solution the compounds are present in the form of a dynamic equilibrium between the  $\eta^2$ - and the  $\eta^1$ -isomers. At room temperature the interconversion of the isomers is rapid on the  $^1\text{H}$  NMR time scale. Two isomers for IIIe can be detected below  $-113^\circ\text{C}$ . The  $\eta^1/\eta^2$ -isomeric equilibrium shifts toward the  $\eta^2$ -isomer (a) with decreasing electron-donating ability of the *para*-substituent R, (b) with decreasing temperature, (c) with decreasing polarity of the solvent and, (d) by replacement of chromium with tungsten in analogous complexes. The structure of  $\eta^2$ -III d was established by X-ray crystallography. The difference in enthalpy ( $\Delta H$ ) and entropy ( $\Delta S$ ) between the  $\eta^1$ - and the  $\eta^2$ -isomers in toluene solution has been determined.  $\Delta S$  is small and almost independent of the substituents R.  $\Delta H$  for the rearrangement  $\eta^2$ -III  $\rightarrow$   $\eta^1$ -III decreases in the series IIIc, d, e and is negative for III f. The equilibrium constants are mainly determined by the donor/acceptor properties of R.

## Zusammenfassung

Die Benzyliden(pentacarbonyl)chrom- und -wolfram-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p\text{H}]$  (II) ( $\text{M} = \text{Cr}$ :  $\text{R} = \text{H}$  (a),  $\text{OMe}$  (b);  $\text{M} = \text{W}$ ,  $\text{R} = \text{CF}_3$  (c),  $\text{H}$  (d),  $\text{Me}$  (e),  $\text{OMe}$  (f),  $\text{OEt}$  (g)) reagieren mit  $[\text{NEt}_4]\text{SeCN}$  unter Einschlebung des Selenatoms in die Metall-Benzylidenkohlenstoff-Bindung zu Pentacarbonyl(selenobenzaldehyd)-Komplexen,  $(\text{CO})_5\text{M}[\text{Se}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{H}]$  (IIIa-g). In Lösung liegen die Verbindungen III in Form eines dynamischen Gleichgewichts zwischen dem  $\eta^2$ - und den  $\eta^1$ -Isomeren vor. Die IR-Spektren von  $\eta^1$ -III und  $\eta^2$ -III unterscheiden sich deutlich. Die gegenseitige Umwandlung der Isomere ist bei Raumtemperatur bezüglich der  $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala schnell. Für IIIe konnten unterhalb von  $-113^\circ\text{C}$   $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zwei Isomere beobachtet werden. Das  $\eta^1/\eta^2$ -Isomerengleichgewicht verschiebt sich mit (a) abnehmender Donorfähigkeit des *para*-ständigen Substituenten R, (b) abnehmender Temperatur, (c) abnehmender Polarität des Lösungsmittels und (d) bei analogen Komplexen beim Wechsel von Chrom- zu Wolframverbindungen in Richtung des  $\eta^2$ -Isomers. Die Molekülstruktur von  $\eta^2$ -III d wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert. Die Enthalpie- ( $\Delta H$ ) und Entropiedifferenz ( $\Delta S$ ) zwischen den  $\eta^1$ - und dem  $\eta^2$ -Isomeren wurden für die Gleichgewichte in Toluol bestimmt.  $\Delta S$  ist jeweils niedrig und nahezu unabhängig vom Substituenten R.  $\Delta H$  nimmt für die Umlagerung  $\eta^2$ -III  $\rightarrow$   $\eta^1$ -III in der Reihe IIIc, d, e ab und ist für III f bereits negativ. Die Gleichgewichtskonstanten werden im wesentlichen durch die Donor/Akzeptoreigenschaften von R bestimmt.

Das Interesse an Darstellung, Reaktivität und Eigenschaften von Verbindungen mit einer Selen-Kohlenstoff-Doppelbindung hat in den letzten Jahren stark zugenommen (vergleiche hierzu [1]). Es wurden eine Reihe von Methoden für die Darstellung bzw. Erzeugung von Selenoketonen und -aldehyden entwickelt [1-6]. Diese Heteroolefine erwiesen sich meist als äusserst reaktiv. Sie neigen zu rascher Oligo- bzw. Polymerisierung. Bisher gelang es daher lediglich, einige sterisch gehinderte Selenoketone [4] und einige resonanz-stabilisierte vinyloge Selenoaldehyde [5] zu isolieren. Der Nachweis der intermediären Bildung von Selenoaldehyden wird im allgemeinen durch Abfangreaktionen mit konjugierten Dienen erbracht [2,6], für Selenoformaldehyd und Selenoacetaldehyd (durch Pyrolyse erzeugt) liegen zusätzlich spektroskopische Studien der Verbindungen in der Gasphase [7], für  $\text{Se}=\text{CH}_2$  auch theoretische Untersuchungen [8] vor.

Durch Koordination an ein Übergangsmetall lassen sich im freien Zustand unbeständige Selenocarbonyl-Verbindungen stabilisieren. Wegen der kurzen Lebensdauer der meisten Selenoaldehyde und Selenoketone scheidet jedoch eine Synthese der Komplexe über Ligandenaustauschreaktionen aus, die Selenocarbonyl-Verbindungen müssen vielmehr in der Koordinationssphäre der Metalle aufgebaut werden. Unter Verwendung dieses Reaktionsprinzips konnten eine Reihe von einkernigen Selenoaldehyd-Komplexen der Metalle Osmium [9], Cobalt [10] und Rhodium [11] synthetisiert werden. Zweikernige Komplexe, in denen Selenoaldehyd als Brückenligand fungiert, sind auf diese Weise ebenfalls zugänglich [12], können aber auch durch Addition von Metall-Ligand-Fragmenten an einkernige Komplexe erhalten werden [11c,13].

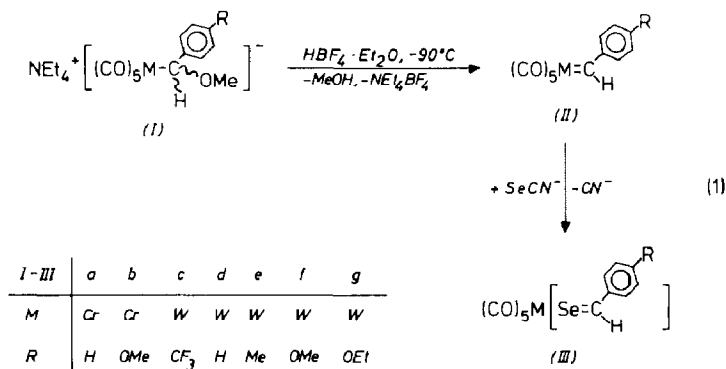
Durch Umsetzung von [Aryl(phenyl)carben]pentacarbonylchrom und -wolfram mit Phenyliselenocyanat oder Kaliumiselenocyanat konnten wir kürzlich Diarylselenoketon-Komplexe herstellen [14]. In diesen liegt der Selenoketon-Ligand, ähnlich wie bei den verwandten Thioketon-Komplexen [15] und für  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{S}=\text{CMe}_2]$  durch eine Röntgenstrukturanalyse [16] belegt,  $\eta^1$ -gebunden vor. Im Gegensatz dazu ist der Selenoaldehydligand in den einkernigen Osmium-, Cobalt- und Rhodium-Verbindungen  $\eta^2$ -gebunden.

Wir berichten nun über die Darstellung der ersten einkernigen Selenobenzaldehyd-Komplexe von Chrom und Wolfram und über deren ungewöhnliches Koordinationsverhalten. Eine Kurzmitteilung hierzu ist bereits erschienen [17].

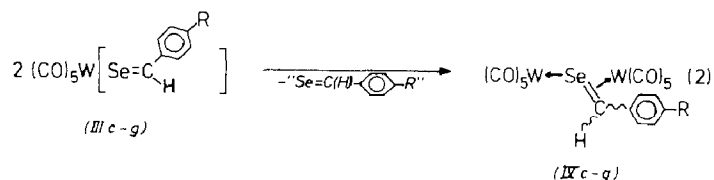
## Synthese und spektroskopische Ergebnisse

Die Benzyliden(pentacarbonyl)metall-Komplexe II reagieren in Dichlormethan mit Tetraethylammoniumselenocyanat bereits unterhalb von  $-70^\circ\text{C}$  praktisch augenblicklich unter Einschiebung des Selenatoms in die Metall-Benzyliden-Bindung zu den Selenobenzaldehyd-Komplexen III (Gl. 1). Die zum Teil extrem thermolabilen Verbindungen II müssen jedoch nicht in reiner Form eingesetzt werden. Es reicht vielmehr aus, sie bei  $-90^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch Abspaltung der Methoxygruppe aus den Chromaten bzw. Wolframaten I mit Hilfe von  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  zu erzeugen [18] und unmittelbar mit  $\text{NEt}_4[\text{SeCN}]$  umzusetzen. Die Verbindungen III lassen sich also bequem in einem Eintopfverfahren aus I/ $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}/\text{SeCN}^-$  synthetisieren. Durch direkte Umsetzung von II mit elementarem Selen sind die Komplexe III ebenfalls zugänglich, allerdings ist die Reaktion dann deutlich langsamer. Im Verlauf der Umsetzung färbt sich die ursprünglich intensiv rot gefärbte Lösung tief blauviolett.

Bei der Darstellung nach Gl. 1 muss ein möglicher Angriff von gebildetem Cyanid an den Selenoaldehyd-Komplexen III durch eine rasche Zugabe von gekühltem Pentan und damit durch Ausfällen des Cyanids verhindert werden.



Bei  $-30^\circ\text{C}$  sind die Verbindungen III im festen Zustand über einige Wochen stabil. In Lösung bei Raumtemperatur zersetzen sich die Chromverbindungen hingegen rasch, die Wolframverbindungen IIIc-g reagieren innerhalb weniger Stunden zu Selenobenzaldehyd-verbrückten Zweikern-Komplexen (IV) (Gl. 2). Diese Folgeaktion wird durch eine CO-Abspaltung aus III eingeleitet [13b] und lässt sich daher durch die Verwendung von CO als Schutzgas verlangsamen.



Die IR-, NMR- und UV/Vis-Spektren von III sind temperaturabhängig.

Im IR-Spektrum weisen die Komplexe III im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich 8 bzw. 9 Absorptionen auf (Tabelle 1; Fig. 1 zeigt das Spektrum von IIIe). Eine Ausnahme bildet IIIb, das – wie meist bei Pentacarbonyl-Komplexen beobachtet – vier  $\nu(\text{CO})$ -Banden zeigt. Die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Absorptionen wechseln mit der Art des *para*-Substituenten R in III, dem Solvens und der Temperatur. Die Bandenlagen sind denen der Zweikern-Komplexe IV ähnlich, bei denen ein Pentacarbonylmetall-Fragment mit dem Selenoaldehyd  $\eta^1$ - und das andere  $\eta^2$ -verknüpft ist. Entsprechend lassen sich die Absorptionen von IIIa und IIIc–g in zwei Pentacarbonylmetall-Bandenmuster aufspalten. Eines (in Fig. 1 mit einem Kreis gekennzeichnet) stimmt in der Intensitätsverteilung und den Bandenlagen weitgehend mit dem von IIIb sowie dem von Thio- [15] und Selenoketon-Komplexen [14] und den Thioaldehyd-Komplexen  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{S}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})\text{H}]$  (R = NMe<sub>2</sub>, OMe, Me) [19] und  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{S}=\text{C}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)\text{H}]$  [20] überein, in denen der Heteroolefinligand  $\eta^1$ -gebunden vorliegt (vergleiche hierzu [16]). Die Schwingungen der zweiten Pentacarbonylmetall-Struktur (in Fig. 1 mit einem Kreuz gekennzeichnet) liegen bei deutlich höherer Energie. Sie sind gut vergleichbar mit denjenigen von  $\eta^2$ -gebundenen Pentacarbonyl(olefin)- und -(alkin)metall-Komplexen wie z.B.  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2]$  und  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{HC}\equiv\text{CH}]$  [21]. Dies deutet darauf hin, dass bei IIIa und IIIc–g in Lösung  $\eta^2$ - und  $\eta^1$ -Isomere nebeneinander vorliegen (vergl. Schema 1), während bei IIIb die Konzentration der  $\eta^2$ -Form unter der Nachweisgrenze liegt. Eine Differenzierung zwischen dem  $\eta^1$ -E- und dem  $\eta^1$ -Z-Isomer ist anhand der IR-Spektren nicht möglich. Die Absorptionen und ihre Zuordnung sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von  $\eta^1$ -IIIc–g liegen im Vergleich mit denen des  $\eta^1$ - $(\text{CO})_5\text{W}$ -Teils von IVc–g bei höheren Wellenzahlen, die von  $\eta^2$ -IIIc–g bei

Tabelle 1

$\nu(\text{CO})$ -Spektren der Komplexe III in Hexan in  $\text{cm}^{-1}$

III	M	R		$A_1^2$	$B_1$	$A_1^1$	E
a	Cr	H	$\eta^1$	2061	1987vw	1960s	1952vs
			$\eta^2$	2091vw		2010vw	1998w 1992vw
b	Cr	OMe	$\eta^1$	2058m	1987vw	1956s	1945vs
			$\eta^2$	2066w		1938vs	1945w
c	W	CF <sub>3</sub>	$\eta^1$	2098s	2032m	2006s	1989vs 1981s
			$\eta^2$	2068w		1957m	1947sh 1944m
d	W	H	$\eta^1$	2096s	2027m	2000s	1985vs 1975s
			$\eta^2$	2096s		1955s	1946vs 1941s
e	W	Me	$\eta^1$	2094s	2026m	1998s	1984vs 1973s
			$\eta^2$	2067s		1937s	1954vs 1945vs
f	W	OMe	$\eta^1$	2092m	2024w	1996m	1982s 1971m
			$\eta^2$	2067m		1935s	1952vs 1944vs
g	W	OEt	$\eta^1$	2092s	2024w	1995vs	1982vs 1970s
			$\eta^2$	2092s		1995vs	1982vs 1970s

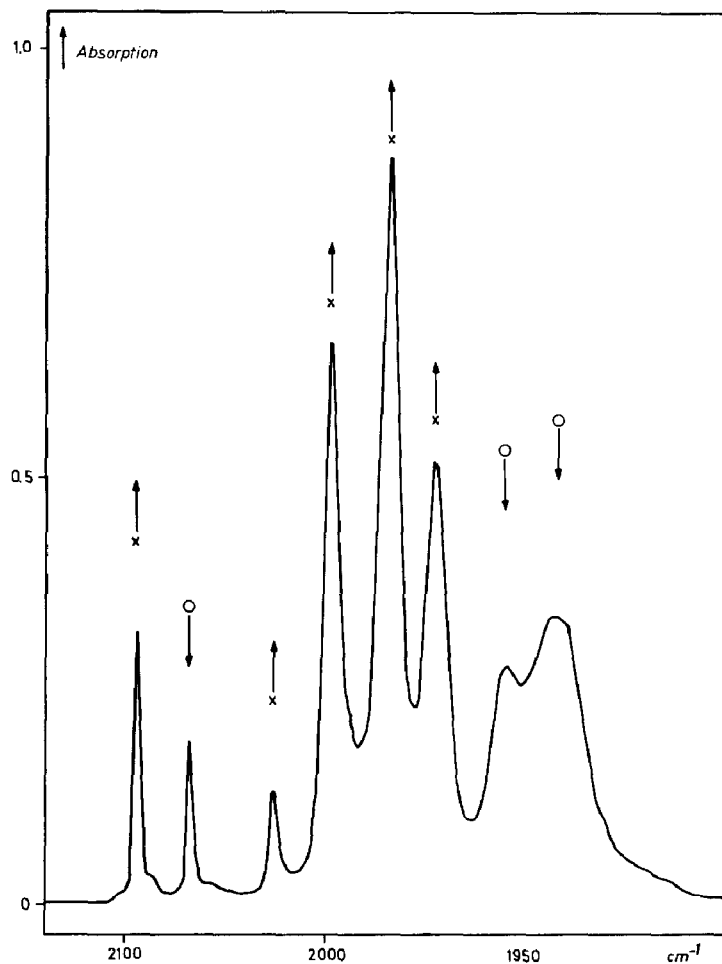
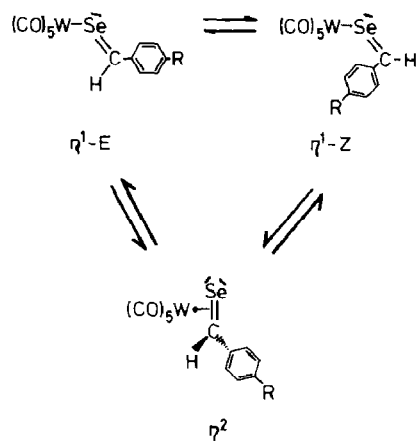


Fig. 1. IR-Spektrum von  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p)\text{H}]$  (IIIe) in Hexan im Bereich zwischen 2150 und  $1900\text{ cm}^{-1}$ . Die mit einem Kreuz markierten Absorptionen sind auf das  $\eta^2$ -Isomer, die mit einem Kreis markierten auf die  $\eta^1$ -Isomeren zurückzuführen.



Schema 1

niedrigeren Frequenzen als die des  $\eta^2$ -Fragments der entsprechenden Zweikernkomplexe IVc–g.

Beim Abkühlen der Lösungen von IIIa und IIIc–e nimmt die Intensität der Banden der  $\eta^1$ -Formen ab und die der  $\eta^2$ -Form zu (in Fig. 1 durch Pfeile markiert), das Gleichgewicht zwischen beiden Formen stellt sich also rasch ein. Das  $\eta^1/\eta^2$ -Gleichgewicht lässt sich auch durch das Lösungsmittel beeinflussen: ein Wechsel von polaren zu unpolaren Solvenzien begünstigt das jeweilige  $\eta^2$ -Isomer. Lösungen der meisten Komplexe III sind in unpolaren Solvenzien bei Raumtemperatur tiefblau, Lösungen von IIIc in Hexan grün. Die UV/Vis-Spektren sind temperaturabhängig. So verfärbt sich z.B. die bei Raumtemperatur tiefblaue Lösung von IIIId beim Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  reversibel grün. Da sich das  $\eta^1/\eta^2$ -Gleichgewicht bei Temperaturniedrigung in Richtung des  $\eta^2$ -Isomers verschiebt, wird die blaue Farbe durch die  $\eta^1$ -Isomere verursacht. Entsprechend sind auch die  $\eta^1$ -gebundenen Selenoketon-Komplexe blau. Das erste Absorptionsmaximum der  $\eta^1$ -Form der Komplexe III im Sichtbaren liegt zwischen 590 und 636 nm, es lässt sich einem MLCT-Übergang zuordnen. Die Extinktionskoeffizienten sind temperatur- und lösungsmittelabhängig. Die  $\lambda_{\text{max}}$ -Werte sind geringfügig von der Art des *para*-ständigen Substituenten R abhängig. Erwartungsgemäß wird die Absorption mit zunehmendem Donorvermögen von R hypsochrom verschoben, entsprechend einem energetischen Anheben des vorwiegend im Heteroaldehydliganden lokalisierten LUMOs ( $\pi^*$ -Orbital der  $\text{Se}=\text{C}$ -Funktion) (die in Klammern angegebenen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  beziehen sich auf Hexan und Raumtemperatur): IIIb: 636 nm (11800), IIIc: 618 (304), IIIId: 597 (1020), IIIe: 594 (3920), IIIIf: 591 (5260). Der Wechsel von Wolfram zu Chrom führt hingegen zu einer deutlichen bathochromen Verschiebung um 45 nm. Die Zunahme der gemessenen Extinktionskoeffizienten von IIIc zu IIIIf hin lässt auf einen auch aus den IR-Spektren ableitbaren zunehmenden  $\eta^1$ -Anteil am Isomerengemisch unter analogen Bedingungen schließen.

Auch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind temperaturabhängig. Dies äussert sich besonders ausgeprägt bei der Resonanz des aldehydischen Wasserstoffs. So beobachtet man z.B. bei IIIe bei  $20^\circ\text{C}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zusätzlich zu den Resonanzen für die aromatischen Protonen ein Singulett bei 2.21 ppm für die Methylgruppe und ein Singulett bei 10.0 ppm für das aldehydische Proton (Fig. 2). Beim Abkühlen der Lösung wandert dessen Resonanz unter Verbreiterung (maximal bei  $-30^\circ\text{C}$ ) zu höherem Feld. Bei weiterem Abkühlen erscheinen dann zwei Resonanzen. Das Tieftemperaturgrenzspektrum wird bei  $-110^\circ\text{C}$  erhalten. Man findet (in  $(\text{CD}_3)_2\text{O}$ ) schliesslich jeweils zwei Singuletts für aldehydische Protonen [bei 7.88 ppm ( $\eta^2$ -Isomer) und 14.2 ppm ( $\eta^1$ -Isomer(e))] und die Methylgruppen [bei 2.29 ppm ( $\eta^2$ -Isomer) und 2.10 ppm ( $\eta^1$ -Isomer(e))] (Fig. 2). Die Freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  für die  $\eta^1 \rightarrow \eta^2$ -Isomerisierung kann zu  $\Delta G_{243}^\ddagger = 44 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  und für die  $\eta^2 \rightarrow \eta^1$ -Isomerisierung zu  $\Delta G_{243}^\ddagger = 42 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  abgeschätzt werden. Das  $\eta^1/\eta^2$ -Verhältnis errechnet sich aus den Integralen zu ca. 7/1. Da nur ein Signal für das (die)  $\eta^1$ -Isomer(en) beobachtet wird, lassen sich keine Aussagen darüber machen, ob auch bei dieser Temperatur noch eine rasche *E/Z*-Isomerisierung erfolgt oder ob nur eines der beiden  $\eta^1$ -Isomere in genügend hoher Konzentration vorliegt, um nachweisbar zu sein. Die Beobachtung, dass im Fall des  $\eta^1$ -Thioacetone-Komplexes  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{S}=\text{CMe}_2]$  bis  $-100^\circ\text{C}$  nur eine Methylresonanz gefunden wird [15b], lässt eine rasche *E/Z*-Isomerisierung auch bei IIIe als wahrscheinlich erscheinen.

Die Resonanz des Aldehyd-Wasserstoffs in  $\eta^1$ -IIIe liegt im Vergleich zu der bei

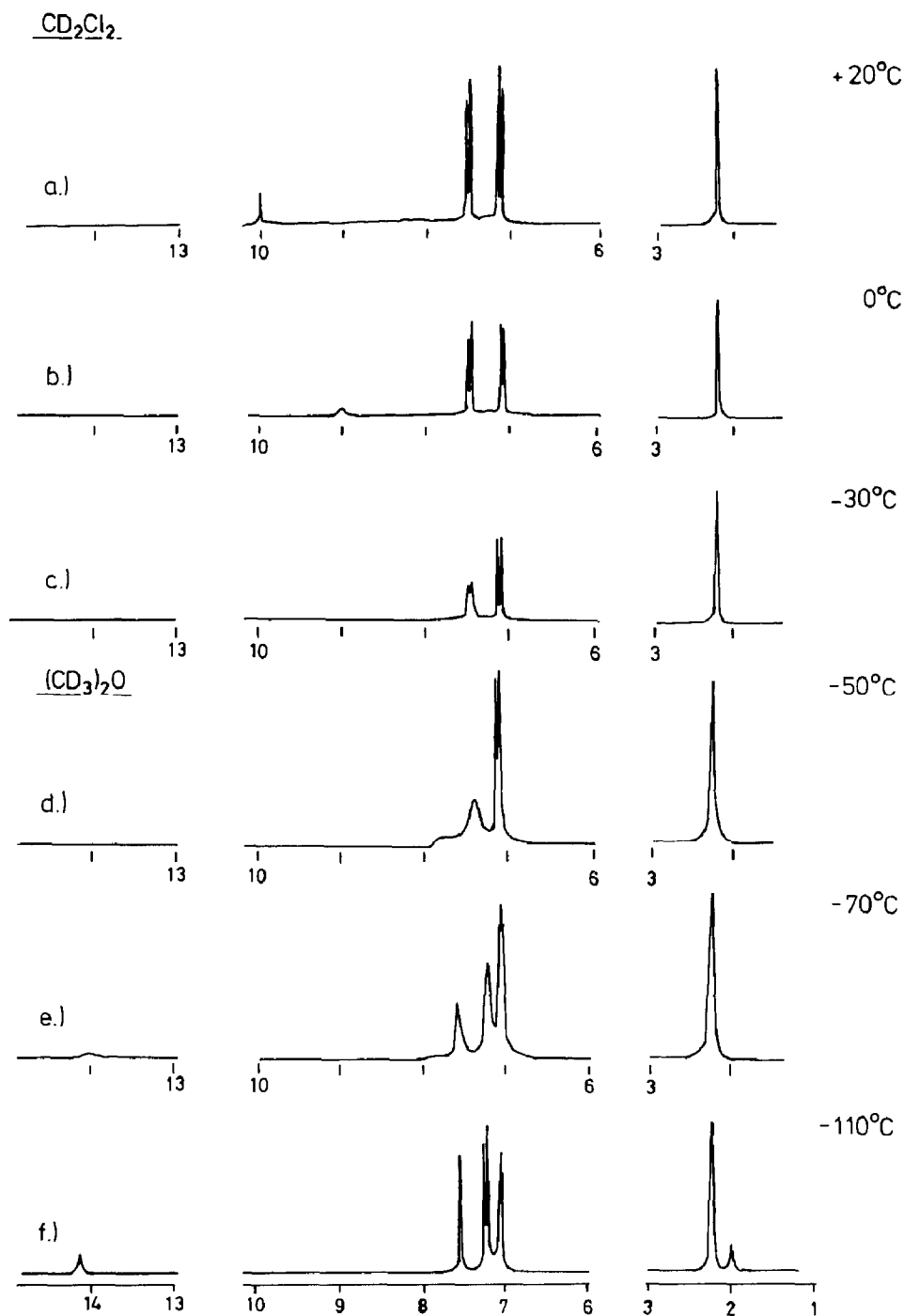


Fig. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (CO)<sub>5</sub>W[Se=C(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p*)H] (IIIe) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (a-c) bzw. (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O (d-f) in Abhängigkeit von der Temperatur (Bruker WP 200).

den entsprechenden  $\eta^1$ -Thiobenzaldehyd-Komplexen (11.1 bis 12.1 ppm; z.B. (CO)<sub>5</sub>W[S=C(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p*)H]: 11.11 ppm [20]), bei Tri-butylthiobenzaldehyd (13.02 ppm [22]) und bei den nicht-komplexierten, resonanzstabilisierten vinylogen

Selenoaldehyden (11.94–13.00 ppm [5]) bei deutlich tieferem Feld. Das Signal der  $\eta^2$ -Form von IIIe bei 7.88 ppm ist vergleichbar dem der zweikernigen Verbindungen IV (z.B. IVc: 7.18 ppm; IVd: 7.53 ppm [13b]) und von  $(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Os}[\text{Se}=\text{CH}_2]$  (8.22 ppm [9b]), liegt aber erwartungsgemäss bei tieferem Feld als bei  $\eta^2$ -Selenoaldehyd-Komplexen mit elektronenreicheren Ligandmetall-Fragmenten wie z.B.  $(\text{CO})(\text{Me}_3\text{CC}=\text{CH})_2\text{W}[\text{Se}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$  (5.17 und 5.40 ppm [23]),  $\text{Cp}(\text{PMe}_3)\text{Co}[\text{Se}=\text{C}(\text{Me})\text{H}]$  (4.94 ppm [11b]),  $\text{Cp}(\text{PPR}'_3)\text{Rh}[\text{Se}=\text{C}(\text{Me})\text{H}]$  (5.28 ppm [11b.c]) oder  $\text{Cl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2\text{Os}[\text{Se}=\text{CH}_2]$  (4.03 ppm [9a]).

Bei Raumtemperatur, bei der die  $\eta^1/\eta^2$ -Isomerisierung bezüglich der  $^1\text{H}$ -NMR-Zeitskala rascher erfolgt, findet sich die Resonanz des aldehydischen Protons in der Reihe von IIIc bis IIIg wegen des steigenden Anteils des  $\eta^1$ -Isomers im Isomerengleichgewicht bei zunehmend tieferem Feld (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7.53 ppm (IIIc), 8.65 ppm (III d), 10.0 ppm (IIIe), 12.38 ppm (III f), 13.14 ppm (III g, in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ).

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von III d beobachtet man bei  $-80^\circ\text{C}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  das Signal des  $\text{Se}=\text{C}$ -Kohlenstoffatoms bei 73.99 ppm. Dieses lässt sich der  $\eta^2$ -Form von III d zuordnen (vergleiche hierzu IV d: 78.2 ppm [13b]). Es ist nur geringfügig von der Art des *para*-ständigen Substituenten abhängig, für III c liegt es bei 69.85 ppm ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-70^\circ\text{C}$ ). Die entsprechende Resonanz für die  $\eta^1$ -Form(en) von III d konnte nicht lokalisiert werden, wahrscheinlich wegen der bei dieser Temperatur zu geringen Konzentration von  $\eta^1$ -III d ( $< 5\%$ ). Bei Raumtemperatur konnte kein  $\text{Se}=\text{C}$ -Signal gefunden werden, offensichtlich aufgrund von Austauschverbreiterungen. Die Resonanz des entsprechenden Kohlenstoffatoms bei  $\eta^1$ -Diarylselenoketon-Komplexen liegt bei beträchtlich tieferem Feld im Bereich zwischen 225 und 243 ppm [14]). Gleiches gilt für das  $\text{S}=\text{C}$ -Atom von  $\eta^1$ - $(\text{CO})_5\text{W}[\text{S}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$  (210.1 ppm [20]) sowie von freien Thioaldehyden (z.B.  $\text{Me}_3\text{H}_2\text{C}_6\text{C}(\text{S})\text{H}$  250.4 ppm [22],  $\text{Me}_3\text{CC}(\text{S})\text{H}$  255.6 ppm [24],  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CC}(\text{S})\text{H}$  248.2 ppm [25]). Die  $\text{Se}=\text{C}$ -Resonanz bei  $\eta^2$ -Selenoaldehyd-Komplexen mit einem im Vergleich zu  $(\text{CO})_5\text{W}$  elektronenreicheren Ligandmetall-Fragment liegt hingegen bei höherem Feld als bei  $\eta^2$ -III d, z.B. 53.3 und 51.4 ppm (für zwei Isomere)  $(\text{CO})(\text{Me}_3\text{CC}=\text{CH})_2\text{W}[\text{Se}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$  (V) [23] und 39.12 ppm für  $\text{Cp}(\text{PMe}_3)\text{Rh}[\text{Se}=\text{CH}_2]$  [11c].

Die  $^{77}\text{Se}$ -Resonanz von  $\eta^2$ -III d liegt bei 210.5 ppm ( $-80^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) (zum Vergleich:  $\eta^1$ - $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}=\text{CPh}_2]$  1431 ppm ( $-35^\circ\text{C}$ , Toluol-*d*<sub>8</sub>),  $\eta^1$ - $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{Se}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$  383.4 ppm ( $-20^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ).

### Struktur von III d

Von III d konnten bei  $-78^\circ\text{C}$  aus Hexan grüne Kristalle erhalten werden, also unter Bedingungen, bei denen die  $\eta^2$ -Form im Gleichgewicht stark überwiegt ( $> 95\%$ ). In Tabelle 2 sind die Atomparameter von III d und in den Tabellen 3 und 4 die wichtigsten Abstände und Winkel zusammengestellt.

Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle (M1 und M2), die sich jedoch bei Berücksichtigung der Standardabweichungen nicht signifikant unterscheiden. Wie Fig. 3 zeigt, ist der Selenobenzaldehydligand  $\eta^2$ -gebunden. Die  $\text{Se}-\text{C}(0)$ -Bindung liegt nahezu in der durch die Carbonylatome C(1), C(4) und C(5) aufgespannten Ebene. Der Diederwinkel zwischen ihr und der  $\text{W}-\text{Se}-\text{C}(0)$ -Ebene beträgt bei beiden Molekülen (M1 und M2)  $5^\circ$ . Als Folge dieser Anordnung sind die beiden Carbonylgruppen C(4)-O(4) und C(5)-O(5) deutlich vom Selenoaldehydliganden weggebogen, während C(2)-O(2) und C(3)-O(3) leicht zu diesem



Tabelle 2

Atomparameter von IIIId. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch  $T = \exp[-1/4(h^2a^{*2}B_{11} + k^2b^{*2}B_{22} + l^2c^{*2}B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$ ;  $B_{ij}$  in  $10^4 \text{ pm}^2$

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
W	0.05616(1)	0.47401(8)	0.13853(2)
W'	0.11223(1)	1.03902(9)	-0.09469(2)
Se	0.11667(5)	0.6142(3)	0.09053(5)
Se'	0.15749(5)	1.1078(3)	0.00328(6)
C(0)'	0.1654(5)	0.876(2)	-0.0356(5)
C(01)'	0.2032(4)	0.834(2)	-0.0581(5)
C(02)'	0.2311(5)	0.977(2)	-0.0658(6)
C(03)'	0.2668(5)	0.928(2)	-0.0878(6)
C(04)'	0.2752(5)	0.740(2)	-0.0996(6)
C(05)'	0.2482(5)	0.601(3)	-0.0931(6)
C(06)'	0.2127(5)	0.637(2)	-0.0709(6)
C(0)	0.1222(4)	0.365(2)	0.1221(5)
C(01)	0.1533(5)	0.312(2)	0.1706(5)
C(02)	0.1721(5)	0.447(2)	0.2072(6)
C(03)	0.2008(5)	0.388(2)	0.2523(6)
C(04)	0.2099(6)	0.195(2)	0.2584(6)
C(05)	0.1914(6)	0.059(3)	0.2240(7)
C(06)	0.1623(5)	0.117(3)	0.1797(6)
C(5)	0.0663(5)	0.210(2)	0.1776(7)
O(5)	0.0706(4)	0.069(2)	0.2005(5)
C(2)	0.0380(6)	0.353(2)	0.0610(7)
O(2)	0.0296(4)	0.293(2)	0.0163(4)
C(1)	0.0007(6)	0.436(2)	0.1661(6)
O(1)	-0.0279(4)	0.418(2)	0.1836(5)
C(4)	0.0324(4)	0.739(2)	0.1106(5)
O(4)	0.0180(4)	0.881(2)	0.0949(4)
C(3)	0.0802(5)	0.600(2)	0.2132(6)
O(3)	0.0948(4)	0.672(2)	0.2544(4)
C(5)'	0.1212(5)	0.783(3)	-0.1361(6)
O(5)'	0.1272(4)	0.648(2)	-0.1602(4)
C(1)'	0.0659(5)	1.056(2)	-0.1602(6)
O(1)'	0.0359(4)	1.067(2)	-0.1918(4)
C(4)'	0.0924(5)	1.313(3)	-0.0758(6)
O(4)'	0.0816(4)	1.462(2)	-0.0666(5)
C(3)'	0.1543(5)	1.168(2)	-0.1405(6)
O(3)'	0.1768(4)	1.240(2)	-0.1636(4)
C(2)'	0.0737(5)	0.914(2)	-0.0449(6)
O(2)'	0.0536(4)	0.847(2)	-0.0172(5)

hingeneigt sind. Sowohl die W–Se- als auch die W–C(0)-Bindung ist deutlich länger als die entsprechende Bindung in  $(\text{CO})(\text{Me}_3\text{CC}\equiv\text{CH})_2\text{W}[\text{Se}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$  (V) (2.475(1) bzw. 2.197(6) Å [23]), das im wesentlichen als Metallaselencyclopropan aufzufassen ist. Der Komplex IIIId ist hingegen eher als  $\pi$ -Komplex zu beschreiben. In Übereinstimmung damit ist der Se–C(0)-Abstand mit 1.86(2) Å (bzw. 1.88(2) Å für M2) kürzer als in V (1.961(6) Å). Er liegt zwischen dem Selen–Kohlenstoff-Abstand in  $\text{SeMe}_2$  (1.977(12) Å, Elektronenbeugung [26]) und den mikrowellenspektroskopisch bestimmten Werten für  $\text{Se}=\text{CH}_2$  (1.758 Å [27]) und  $\text{Se}=\text{C}(\text{Me})\text{H}$  (1.758(1) Å [7b]) und ist vergleichbar mit dem in  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$  (VI)

Tabelle 3

Wichtige Abstände (Å) in IIIId (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern, für die Atomnumerierung vergleiche Fig. 3)

Molekül 1		Molekül 2	
W–Se	2.635(2)	W'–Se'	2.637(2)
W–C(0)	2.41(1)	W'–C(0)'	2.38(2)
W–C(1)	2.06(2)	W'–C(1)'	2.04(2)
W–C(2)	2.04(2)	W'–C(2)'	2.05(2)
W–C(3)	2.04(1)	W'–C(3)'	2.09(2)
W–C(4)	2.06(2)	W'–C(4)'	2.06(2)
W–C(5)	2.05(2)	W'–C(5)'	2.06(2)
Se–C(0)	1.86(2)	Se'–C(0)'	1.88(2)
C(1)–O(1)	1.10(2)	C(1)'–O(1)'	1.17(2)
C(2)–O(2)	1.14(2)	C(2)'–O(2)'	1.10(2)
C(3)–O(3)	1.14(2)	C(3)'–O(3)'	1.10(2)
C(4)–O(4)	1.12(2)	C(4)'–O(4)'	1.12(2)
C(5)–O(5)	1.11(2)	C(5)'–O(5)'	1.12(2)
C(0)–C(01)	1.49(2)	C(0)'–C(01)'	1.47(2)
C(01)–C(02)	1.36(2)	C(01)'–C(02)'	1.38(2)
C(02)–C(03)	1.40(2)	C(02)'–C(03)'	1.41(2)
C(03)–C(04)	1.36(2)	C(03)'–C(04)'	1.36(2)
C(04)–C(05)	1.34(2)	C(04)'–C(05)'	1.34(2)
C(05)–C(06)	1.39(2)	C(05)'–C(06)'	1.38(2)
C(01)–C(06)	1.38(2)	C(06)'–C(01)'	1.43(2)

(1.85(1) Å) [28] oder  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}(\text{NEt}_2)=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$  (VII) (1.835(6) Å) [29], in denen der Selenoacrylamidligand über das Selenatom  $\eta^1$ -gebunden ist. Auch die W–Se-Abstände in IIIId und in den genannten Komplexen sind einander ähnlich: 2.635(2) (2.637(2)) Å in IIIId, 2.696(1) Å in VI und 2.657(1) Å in VII.

Tabelle 4

Wichtige Winkel (°) in IIIId (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern; für die Atomnumerierung vergleiche Fig. 3)

Molekül 1		Molekül 2	
Se–W–C(0)	43.1(3)	Se'–W'–C(0)'	43.5(4)
W–Se–C(0)	62.0(4)	W'–Se'–C(0)'	61.1(5)
Se–C(0)–W	74.9(5)	Se'–C(0)'–W'	75.4(5)
Se–C(0)–C(01)	123.8(10)	Se'–C(0)'–C(01)'	122.3(10)
W–C(0)–C(01)	120.4(9)	W'–C(0)'–C(01)'	119.1(10)
C(1)–W–C(2)	93.9(7)	C(1)'–W'–C(2)'	89.7(6)
C(1)–W–C(3)	92.3(6)	C(1)'–W'–C(3)'	94.1(6)
C(1)–W–C(4)	83.8(6)	C(1)'–W'–C(4)'	83.2(6)
C(1)–W–C(5)	80.9(7)	C(1)'–W'–C(5)'	80.1(7)
C(2)–W–C(3)	173.8(7)	C(2)'–W'–C(3)'	176.2(6)
C(4)–W–C(5)	164.4(6)	C(4)'–W'–C(5)'	162.8(7)
C(1)–W–C(0)	153.2(6)	C(1)'–W'–C(0)'	154.2(6)
C(1)–W–Se	163.4(5)	C(1)'–W'–Se'	160.9(5)

### $\eta^1/\eta^2$ -Isomerengleichgewicht

Aus den IR- und NMR-Spektren folgt, dass die Selenoaldehyd-Komplexe III in Lösung in zwei isomeren Formen vorliegen. Das Gleichgewicht zwischen der  $\eta^2$ -Form und den  $\eta^1$ -Formen stellt sich rasch ein. In Lösung reagieren die Verbindungen III langsam zu den zweikernigen Komplexen IV (Gl. 2), in denen der Selenoaldehydligand an ein  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment  $\eta^1$ - und an das zweite  $\eta^2$ -gebunden ist. Damit lässt sich das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten analoger  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der beiden Koordinationsformen genau ermitteln. Nimmt man an, dass das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten von  $\eta^1$ - und  $\eta^2$ -Isomeren von III dem von IV entspricht, dann lassen sich die Gleichgewichtskonstanten und die thermodynamischen Parameter für die  $\eta^1/\eta^2$ -Isomerisierung mit Hilfe der IR-Spektren bestimmen. Diese Annahme ist erlaubt und der dadurch verursachte systematische Fehler ist klein, wie sich anhand der Änderung der Extinktionen von Schwingungen von  $\eta^1$ -III und  $\eta^2$ -III bei Variation der Temperatur belegen lässt. Allerdings können auf diese Weise nur die *E*- und *Z*-Form von  $\eta^1$ -III gemeinsam erfasst werden. Für die Gleichgewichtskonstante gilt damit:

$$K = ([\eta^1\text{-}E\text{-III}] + [\eta^1\text{-}Z\text{-III}]) / ([\eta^2\text{-III}])$$

Sie ist stark von der Art der Substituenten und dem Zentralmetall abhängig. Bei den Wolfram-Komplexen nimmt sie in der Reihe IIIg–IIIc deutlich ab, d. h. mit steigendem Akzeptorvermögen des aromatischen Substituenten verschiebt sich das Gleichgewicht zunehmend in Richtung der  $\eta^2$ -Isomeren:  $K = 1.7$  (IIIg), 1.26 (IIIf), 0.307 (IIIe), 0.110 (IIId), 0.0068 (IIIc) (jeweils bei 25 °C in Hexan). Es überrascht

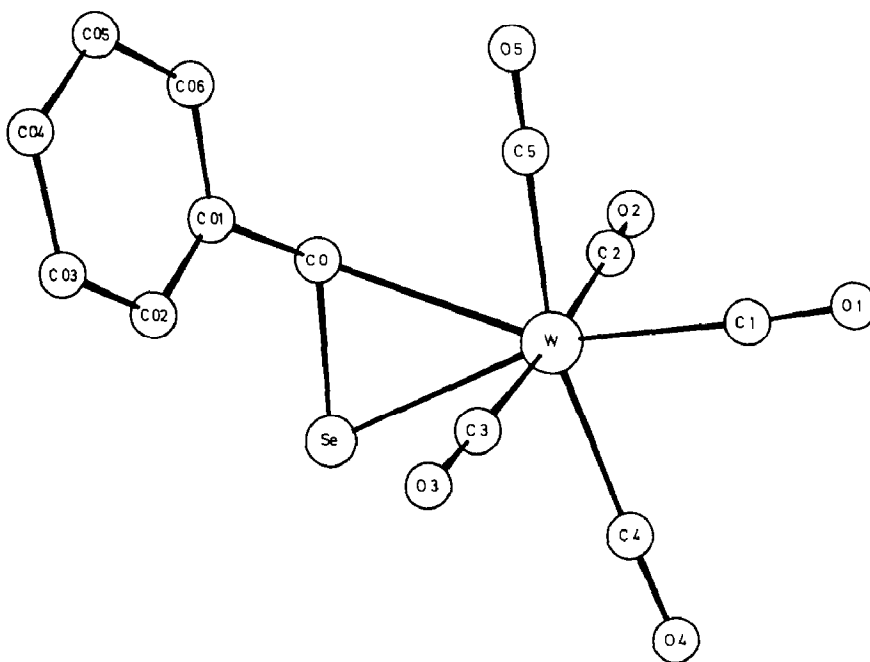


Fig. 3. Struktur des  $\eta^2$ -Isomers von  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$  (IIIId) im Kristall. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich jedoch bei Berücksichtigung der Standardabweichungen nicht signifikant unterscheiden. Nur ein Molekül ist daher dargestellt.

Tabelle 5

Gleichgewichtskonstanten  $K$  für die  $\eta^1/\eta^2$ -Isomerisierung der Komplexe IIIc–e bei 25 °C in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Solvens	$K = ([E-\eta^1-III] + [Z-\eta^1-III]) / ([\eta^2-III])$		
	IIIc	III d	III e
Hexan	0.0068	0.110	0.307
1,1,2-Trichlorethan	0.0260	0.180	0.65
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.0209	0.200	
Toluol	0.0307	0.254	0.64
(n-Bu) <sub>2</sub> O		0.289	
Nitromethan		0.120	

daher nicht, dass sich das  $\eta^2$ -Isomer bei den Diarylselenoketon-Komplexen nicht mehr nachweisen lässt. Wie bei  $\eta^2$ -III nimmt auch bei Olefin-Komplexen deren Stabilität mit zunehmendem Akzeptorvermögen der olefinischen Substituenten zu.

Mit Chrom als Zentralmetall ist das Gleichgewicht stark in Richtung der  $\eta^1$ -Isomeren verschoben:  $K = 0.110$  (III d, M = W),  $> 52$  (III a, M = Cr). Im Fall des *para*-methoxysubstituierten Komplexes III b ist das  $\eta^2$ -Isomer bereits nicht mehr nachweisbar. Der Wechsel von den Selenoaldehyd- zu den entsprechenden Thioaldehyd-Komplexen führt ebenfalls zu einer Begünstigung der  $\eta^1$ -Formen von (CO)<sub>5</sub>W[X = C(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R)H] (in Hexan):

R = Me:  $K = 0.307$  (X = Se), 9.6 (X = S) [20];

R = H:  $K = 0.110$  (X = Se); 3.4 (X = S) [20];

R = CF<sub>3</sub>:  $K = 0.0068$  (X = Se), 0.43 (X = S) [20].

Mit zunehmender Polarität bzw. Polarisierbarkeit des Solvens nimmt der  $\eta^1$ -Anteil im Isomerengleichgewicht bei konstanter Temperatur zu (Tabelle 5). Dies lässt darauf schließen, dass die  $\eta^1$ -Isomeren im Vergleich zu dem  $\eta^2$ -Isomeren polarer sind.

Bei Variation der Temperatur ändert sich die Gleichgewichtskonstante für IIIc–f nur wenig. Im allgemeinen nimmt  $K$  mit steigender Temperatur zu. Ein Ausnahme bildet die Verbindung III f (Tabelle 6). Die aus der Temperaturabhängigkeit von  $K$  errechneten thermodynamischen Daten für die Isomerisierung  $\eta^2$ -III  $\rightarrow$   $\eta^1$ -III sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Mit Ausnahme von III f besitzt jeweils das  $\eta^2$ -Isomere die niedrigere Enthalpie. Die Enthalpiedifferenz zwischen den beiden Isomeren nimmt in der Reihe IIIc, III d, III e ab, bei III f sind bereits die  $\eta^1$ -Isomeren enthalpiebegünstigt. Dies ist offensichtlich auf die mit zunehmender Donorstärke von R in IIIc–f sich verringernde Akzeptorfähigkeit des Selenoaldehydliganden zurückzuführen. Bei allen Verbindungen ist die Entropiedifferenz  $\Delta S$  zwischen dem  $\eta^2$ -Isomeren und den  $\eta^1$ -Isomeren gering. Sie ist bei III d–f positiv und im wesentlichen unabhängig vom *para*-ständigen Substituenten R. Unter gleichen Bedingungen wird somit der Unterschied in den Gleichgewichtskonstanten  $K$  bei den einzelnen Komplexen III hauptsächlich durch die Unterschiede in der Stärke der Bindung zwischen dem (CO)<sub>5</sub>M-Fragment und den  $\eta^1$ - bzw.  $\eta^2$ -koordinierten Selenoaldehyden bestimmt (Enthalpie-Term). Die entscheidende Bedeutung dürfte hierbei der Rückbindung vom Metall zum Selenoaldehydliganden zukommen. Dies

Tabelle 6

Gleichgewichtskonstanten  $K = ([E-\eta^1-III] + [Z-\eta^1-III]) / ([\eta^2-III])$  für die  $\eta^1/\eta^2$ -Isomerisierung der Komplexe IIIc-f in Toluol bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur

Komplex	Solvens	Temp. (°C)	K
IIIc	Toluol	-31.6	0.0199
		-22.2	0.0215
		-14.5	0.0231
		-4.5	0.0259
		7.3	0.0299
		21.8	0.0307
IIIId	Toluol	-34.0	0.157
		-23.8	0.163
		-16.4	0.181
		-8.6	0.196
		-2.0	0.206
		8.0	0.216
IIIId	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-30.0	0.110
		-12.4	0.133
		-5.0	0.148
		9.3	0.174
		IIIe	Toluol
-20.3	0.503		
-13.0	0.516		
-6.2	0.546		
4.2	0.581		
13.0	0.604		
IIIIf	Toluol	21.8	0.639
		-37.5	4.70
		-32.6	4.58
		-14.9	4.15
		-5.7	4.07

führt dazu, dass die  $\eta^1$ -Isomeren bei der *para*-methoxysubstituierten Verbindung IIIe gegenüber dem  $\eta^2$ -Isomer bereits bevorzugt sind.

Eine vergleichbare enthalpiebedingte Begünstigung des  $\eta^2$ -Isomeren in Lösung findet man auch bei Pentacarbonyl(thiobenzaldehyd)wolfram-Komplexen [20] und

Tabelle 7

$\Delta H$ ,  $\Delta S$  und  $\Delta G$  (bei 0°C) für die  $\eta^2$ -III  $\rightarrow$   $\eta^1$ -III-Isomerisierung in Toluol bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Standardabweichungen in Klammern)

Komplex	Solvens	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/(mol K))	$\Delta G$ (kJ/mol)
IIIc	Toluol	5.2 (0.4)	-11 (2)	8.3
IIIId	Toluol	5.1 (0.4)	5 (2)	3.6
IIIId	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	6.6 (0.5)	9 (2)	4.2
IIIe	Toluol	3.6 (0.2)	8 (2)	1.3
IIIIf	Toluol	-3.9 (0.4)	3 (2)	-3.1

bei dem kürzlich dargestellten Komplex  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}[\text{Ph}_2\text{C}=\text{P}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)]$ , bei dem sich das Isomerengleichgewicht mit ansteigender Temperatur ebenfalls in Richtung der  $\eta^1$ -Form(en) verschiebt [30].

Durch die Bindung an das Pentacarbonylmetall-Fragment wird die extrem hohe Reaktivität der freien Selenobenzaldehyde zwar verringert, jedoch nicht vollständig aufgehoben. So reagieren die Komplexe III bei Raumtemperatur rasch und praktisch quantitativ mit konjugierten Dienen unter [4 + 2]-Cycloaddition zu metallkoordinierten Selenacyclen [31,32], mit elektronenreichen Alkinen wie z.B. *N,N*-Diethylaminopropin-1 oder Bis(diethylamino)acetylen werden über eine [2 + 2]-Cycloaddition und nachfolgende elektrocyclische Ringöffnung Selenoacrylamid-Derivate erhalten [28,29,33]. Die  $\eta^1$ -Thio-, Seleno- und Tellurobenzophenon-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{CPh}_2]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) können mit Dienen und Alkinen analog umgesetzt werden [28,29,31,33–35]. Aus den kinetischen Untersuchungen dieser Cycloaddition folgt, dass sie unter  $\text{HOMO}_{\text{Dien}}-\text{LUMO}_{\text{Heteroolefin}}$ - bzw.  $\text{HOMO}_{\text{Alkin}}-\text{LUMO}_{\text{Heteroolefin}}$ -Kontrolle ablaufen [36,37]. Da das LUMO der  $\eta^1$ -Isomere von III energetisch niedriger liegt als das von  $\eta^2$ -III (vergleiche hierzu auch die Farbe der verschiedenen isomeren Formen von III), kann davon ausgegangen werden, dass die  $\eta^1$ -Formen von III mit den Dienen und Alkinen reagieren. Der raschen  $\eta^1/\eta^2$ -Isomerisierung kommt somit eine wichtige Rolle zu. Damit stimmt überein, dass von Osmium-, Cobalt- und Rhodium-Komplexen [9–11] mit  $\eta^2$ -gebundenen Selenoaldehydliganden bisher keine entsprechenden Cycloadditionen berichtet wurden.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter  $\text{N}_2$ -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na, Na/Pb-Legierung,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , Molekularsieb 4 Å) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Merck Nr. 60, 0.062–0.2 mm) mit Stickstoff gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert. Die Ausgangskomplexe wurden nach Literaturangaben [38] bzw. analog,  $[\text{NEt}_4]\text{SeCN}$  wie in [39] für  $[\text{NBu}_4]\text{SeCN}$  beschrieben aus  $\text{KSeCN}$  [40] und  $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$  hergestellt.  $\text{HBF}_4$  (54%ige Lösung in Diethylether) war ein Produkt der Fa. Merck.

### 1. Allgemeine Vorschrift für die Synthese von III

Eine Lösung von 2.0 mmol I in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $-90^\circ\text{C}$  mit 0.6 ml  $\text{HBF}_4$  (54% in  $\text{Et}_2\text{O}$ ) in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  rasch versetzt. Nach ca. 30 s Rühren gibt man zur tiefroten Lösung 120 ml Pentan von  $-90^\circ\text{C}$  und anschliessend 2.0 mmol  $[\text{NEt}_4]\text{SeCN}$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die Lösung färbt sich tiefblau bis blauviolett. Sie wird an Kieselgel chromatographiert (Bedingungen siehe unten) und die III enthaltende Zone aufgefangen. Nach Entfernen des Solvens im Hochvak. bei  $-30^\circ\text{C}$  wird der Rückstand umkristallisiert.

#### a. Pentacarbonyl(selenobenzaldehyd)chrom (IIIa)

Chromatographie bei  $-80^\circ\text{C}$  mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5/1) liefert eine dunkelblaue Zone. Umkristallisation aus Pentan (Lösen bei  $-25^\circ\text{C}$  und Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$ ). Schwarze, grün schillernde Kristalle. Ausb. 18% (bez. auf Ia). Schmp.  $35^\circ\text{C}$ .

MS: 362  $[M]^+$  und Peaks für  $[M - nCO]^+$  ( $n = 3-5$ ). Analyse: Gef.: C, 40.07; H, 1.82; Cr, 14.34; O, 21.91; Mol.-Gew. 362 (MS,  $^{80}\text{Se}$ ).  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{CrO}_5\text{Se}$  ber.: C, 39.91; H, 1.67; Cr, 14.40; O, 22.15%; Mol.-Gew. 361.1.

*b. Pentacarbonyl(p-methoxyselenobenzaldehyd)chrom (IIIb)*

Chromatographie bei  $-70^\circ\text{C}$  mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2/1), Elution der tiefblauen Zone, Umkristallisation aus Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2/1) ( $-20^\circ\text{C}/-78^\circ\text{C}$ ). Feine schwarze Nadeln. Ausb. 50% (bez. auf Ib). Schmp.  $76^\circ\text{C}$  (Zers.).

UV/Vis (Hexan, Raumtemp.):  $\lambda_{\text{max}}$  636 nm ( $\lg \epsilon$  4.07).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemp., 60 MHz): 3.93 (s, OMe), 6.97 (d,  $J$  8.6 Hz) und 8.04 (d,  $J$  8.6 Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 13.36 (s, =CH). Analyse: Gef.: C, 39.58; H, 2.11; Cr, 13.28; O, 24.24;  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{CrO}_6\text{Se}$  Ber.: C, 39.92; H, 2.06; Cr, 13.29; O, 24.54%; Mol.-Gew. 391.2.

*c. Pentacarbonyl(p-trifluormethylselenobenzaldehyd)wolfram (IIIc)*

Chromatographie bei  $-75^\circ\text{C}$  mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1/1), Elution der gelbgrünen Zone, Entfernen des Solvens bei  $-60^\circ\text{C}$ . Erneute Chromatographie bei  $-75^\circ\text{C}$  mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5/1), Elution der grünen Zone, Umkristallisation aus Pentan ( $-40^\circ\text{C}/-78^\circ\text{C}$ ). Grüne Kristalle. Ausb. 69% (bez. auf Ic). Schmp.  $50^\circ\text{C}$  (Zers.).

UV/Vis (Hexan, Raumtemp.):  $\lambda_{\text{max}}$  618 nm ( $\lg \epsilon$  2.48), 436 nm ( $\lg \epsilon$  2.62).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-70^\circ\text{C}$ , 60 MHz): 7.33 (s, =CH), 7.45 (s, br,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemp., 60 MHz): 7.48 (s, =CH), 7.53 (s, br,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-70^\circ\text{C}$ ): 221.7 ( $\text{CO}_{\text{trans}}$ ), 191.8 ( $\text{CO}_{\text{cis}}$ ), 149.4, 126.2, 124.9 (Aromat), 69.9 (Se=C), 22.1 ( $\text{CF}_3$ ). Analyse: Gef.: C, 28.06, H, 0.92; F, 10.43; W, 32.91;  $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{F}_3\text{O}_5\text{SeW}$  ber.: C, 27.83; H, 0.90; F, 10.16; W, 32.77%; Mol.-Gew. 561.0.

*d. Pentacarbonyl(selenobenzaldehyd)wolfram (IIIId)*

Chromatographie bei  $-75^\circ\text{C}$  mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3/1), Elution der grünen Zone, Umkristallisation aus Pentan ( $-30^\circ\text{C}/-78^\circ\text{C}$ ). Grüne Nadeln. Ausb. 58% (bez. auf Id). Schmp.  $50^\circ\text{C}$  (Zers.).

UV/Vis (Hexan, Raumtemp.):  $\lambda_{\text{max}}$  597 nm ( $\lg \epsilon$  3.01), 4.25 nm ( $\lg \epsilon$  2.72).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-90^\circ\text{C}$ , 60 MHz): 7.3 (m, Ph), 7.55 (s, =CH); ( $-10^\circ\text{C}$ ): 7.4 (m, Ph), 8.33 (s, =CH); ( $35^\circ\text{C}$ ): 7.4 (m, Ph), 8.65 (s, =CH).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-80^\circ\text{C}$ ): 208.6 ( $\text{CO}_{\text{trans}}$ ), 192.3 ( $J(\text{W}-\text{C})$  123 Hz,  $\text{CO}_{\text{cis}}$ ), 145.4, 138.0, 126.9, 126.3 (Aromat), 74.0 (Se=C); bei  $-15^\circ\text{C}$  findet sich kein Signal für Se=C.  $^{77}\text{Se-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ,  $-80^\circ\text{C}$ ; Standard:  $\text{Me}_2\text{Se}$ ): 210.5. Analyse: Gef.: C, 29.49; H, 1.36; O, 16.07; W, 36.96;  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_5\text{SeW}$  ber.: C, 29.24; H, 1.22; O, 16.23; W, 37.29%; Mol.-Gew. 493.0.

*e. Pentacarbonyl(p-methylselenobenzaldehyd)wolfram (IIIe)*

Chromatographie bei  $-75^\circ\text{C}$  mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1/1), Elution der blauen Zone. Erneute Chromatographie bei  $-75^\circ\text{C}$  mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5/1), Umkristallisation aus Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5/1) ( $-20^\circ\text{C}/-78^\circ\text{C}$ ). Blauschwarze Nadeln. Ausb. 48% (bez. auf Ie). Schmp.  $71^\circ\text{C}$ . UV/Vis (Hexan, Raumtemp.):  $\lambda_{\text{max}}$  594 nm ( $\lg \epsilon$  3.59), 440 sh nm.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $35^\circ\text{C}$ , 60 MHz): 2.21 (s, Me), 7.08 und 7.51 (d,  $J$  8 Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 10.0 (s, =CH); ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^\circ\text{C}$ , 250 MHz): 2.19 (s, Me), 7.11 und 7.52 (d,  $J$  8.8 Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 9.03 (s, br, =CH); ( $(\text{CD}_3)_2\text{O}$ ,  $-113^\circ\text{C}$ , 200 MHz): 2.10 (s, Me,  $\eta^1$ ), 2.29 (s, Me,  $\eta^2$ ), 7.2 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.88 (s, =CH,  $\eta^2$ ), 14.2 (s, =CH,

$\eta^1$ ). Analyse: Gef.: C, 30.74; H, 1.61; O, 15.86; W, 36.81;  $C_{13}H_8O_5SeW$  ber.: C, 30.80; H, 1.59; O, 15.78; W, 36.26%, Mol.-Gew. 507.0.

*f. Pentacarbonyl(p-methoxyselenobenzaldehyd)wolfram (III<sub>f</sub>)*

Chromatographie bei  $-70^\circ C$  mit Pentan/ $CH_2Cl_2$  (1/1), Elution der blauen Zone, Umkristallisation aus Pentan/ $CH_2Cl_2$  (10/1) ( $-20^\circ C/-78^\circ C$ ). Feine schwarze Nadeln. Ausb. 27% (bez. auf If). Schmp.  $86^\circ C$  (Zers.).

UV/Vis (Hexan, Raumtemp.):  $\lambda_{max}$  591 nm ( $\lg \epsilon$  3.72), 410 sh nm.  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ,  $35^\circ C$ , 60 MHz): 3.81 (s, OMe), 6.88 und 7.88 (d,  $J$  8 Hz), 12.38 (s, =CH). Analyse: Gef.: C, 29.69; H, 1.61; O, 18.15; W, 35.20;  $C_{13}H_8O_6SeW$  ber.: C, 29.85; H, 1.54; O, 18.35; W, 35.15%; Mol.-Gew. 523.0.

*g. Pentacarbonyl(p-ethoxyselenobenzaldehyd)wolfram (III<sub>g</sub>)*

Chromatographie bei  $-75^\circ C$  mit Pentan/ $CH_2Cl_2$  (1/1), Elution der tiefblauen Zone, Umkristallisation aus Pentan/ $CH_2Cl_2$  (5/1) ( $-15^\circ C/-78^\circ C$ ). Schwarze Nadeln. Ausb. 12% (bez. auf Ig). Schmp.  $77^\circ C$  (Zers.).

$^1H$ -NMR ( $CD_3COCD_3$ ,  $-10^\circ C$ , 270 MHz): 1.37 (t,  $J$  7.3 Hz,  $CH_3$ ), 4.19 (q,  $J$  7.3 Hz,  $CH_2$ ), 7.0 (m,  $C_6H_4$ ), 13.14 (s, br, =CH). Analyse: Gef.: C, 31.46; H, 1.93; O, 17.11; W, 34.11;  $C_{14}H_{10}O_6SeW$  ber.: C, 31.31; H, 1.88; O, 17.88; W, 34.23%; Mol.-Gew. 537.0.

2. Röntgenstrukturanalyse von III<sub>d</sub>

Kristalldaten:  $C_{12}H_6O_5SeW$ ,  $M_r = 493.0$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $Z = 16$ ,  $a$  33.368(10),  $b$  6.866(2),  $c$  23.766(6) Å,  $\beta$  97.95(2)°,  $V$  5393 Å<sup>3</sup> (bei  $-40^\circ C$ ),  $D_{ber.}$  2.43 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  119.8 cm<sup>-1</sup>, Messtemp.  $\approx -40^\circ C$ .

Von einem geeigneten Kristall von III<sub>d</sub> (aus Hexan erhalten) wurden auf einem Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo- $K_\alpha$  ( $\lambda$  0.71069 Å)) im  $\omega$ -scan ( $\Delta\omega = 0.9^\circ$ , scan rate 1.2–29.3°/min) im Bereich  $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$  4237 Reflexe gemessen. Nach empirischer Absorptionskorrektur und Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 3230 unabhängige Strukturaktoren [ $F_0 \geq \sigma(F_0)$ ] erhalten. Die Lösung der Struktur erfolgte mit Multan und dem XTL-System. Die Verfeinerung (Phenylkohlenstoffatome isotrop, alle anderen Nicht-H-Atome anisotrop, Aldehyd-H-Atom fixiert, aromatische H-Atome berechnet) von 273 Parametern mit 3205 Strukturaktoren grösser  $10.0\sigma(F_0)$  führte zu  $R$  ( $R_w$ ) 0.047 (0.046) [41].

3. Bestimmung der  $\eta^1/\eta^2$ -Isomerengleichgewichte

Die Ermittlung der  $\eta^1/\eta^2$ -Isomerengleichgewichte erfolgte auf IR-spektrometrischem Weg mit Hilfe der  $A_1^2$ -Bande der  $\eta^1$ - und  $\eta^2$ -Isomeren unter der Annahme, dass die Extinktionskoeffizienten der  $\eta^1$ - und  $\eta^2$ -Isomeren von III denjenigen der jeweils auf analoge Art mit dem Selenoaldehyd verknüpften  $(CO)_5W$ -Fragmente in den zweikernigen Komplexen IV entsprechen. Für die Messungen wurden thermostatisierbare Küvetten (RIIC FH-01, Temperaturmessung mit vorher geeichten Thermistoren, Genauigkeit  $\pm 0.1^\circ C$ ) verwendet. Um die Zersetzung der Komplexe im Verlauf der Untersuchungen auf ein Minimum zu reduzieren, wurden CO-gesättigte Solventien benutzt. Die Komplexkonzentrationen variierten zwischen  $1.5 \cdot 10^{-3}$  und  $2 \cdot 10^{-2}$  mol/l. Alle in den Tabellen enthaltenen Konstanten stellen Mittelwerte aus mindestens drei Messungen unter identischen Bedingungen dar



(Reproduzierbarkeit: besser 5%). Die Reaktionsenthalpien wurden durch Regressionsanalyse der *K*-Werte ermittelt [Korrelationskoeffizienten: in Toluol: 0.986 (IIIc), 0.969 (IIId), 0.991 (IIIe), 0.920 (IIIf); in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 0.997 (IIId)].

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen. Herrn Dr. H.-J. Kneuper, TU München, sind wir für <sup>77</sup>Se-NMR- und Herrn Prof. Dr. H.G. Alt, Universität Bayreuth, für <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sehr verbunden.

## Literatur

- 1 (a) P.D. Magnus in D.H.R. Barton und W.D. Ollis (Hrsg.), *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3 (D.N. Jones, Hrsg.), Pergamon Press, Oxford, 1979, S. 489; (b) F.S. Guziec, Jr. in S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 2, Wiley, Chichester, 1987, S. 215; (c) F.S. Guziec, Jr. in D. Liotta (Hrsg.), *Organoselenium Chemistry*, Wiley, New York, 1987, S. 277; (d) C. Paulmier, *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford, 1986, S. 58.
- 2 (a) G.A. Krafft und P.T. Meinke, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 1314; (b) G.W. Kirby und A.N. Trethewey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1152; (c) P.T. Meinke und G.A. Krafft, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1987) 5121; (d) G. Erker, R. Hock und R. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 624; (e) M. Segi, T. Nakajima, S. Suga, S. Murai, I. Ryu, A. Ogawa und N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 1976; (f) P.T. Meinke und G.A. Krafft, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 8671.
- 3 R. Okazaki, A. Ishii und N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 71.
- 4 (a) T.G. Back, D.H.R. Barton, M.R. Britten-Kelly und F.S. Guziec, Jr., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 539; (b) T.G. Back, D.H.R. Barton, M.R. Britten-Kelly und F.S. Guziec, Jr., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1976) 2079.
- 5 (a) D.H. Reid, R.G. Webster und S. McKenzie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1979) 2334; (b) J. Liebscher und H. Hartmann, *Synthesis*, (1976) 521; (c) J. Liebscher und H. Hartmann, *Tetrahedron*, 33 (1977) 731.
- 6 (a) P.T. Meinke, G.A. Krafft und J.T. Spencer, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1987) 3887; (b) P.T. Meinke und G.A. Krafft, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 8679.
- 7 Vergleiche z.B. (a) H. Bock, S. Aygen, P. Rosmus, B. Solouki und E. Weissflog, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 187; (b) M. Hutchinson und H.W. Kroto, *J. Mol. Spectr.*, 70 (1978) 347; (c) R.H. Judge und D.C. Moule, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5406; (d) R.J. Glinski, E.A. Mishalanie und J.W. Birks, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 531.
- 8 (a) S. Collins, T.G. Back und A. Rauk, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 6589; (b) T. Ziegler, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 2721.
- 9 (a) A.F. Hill, W.R. Roper, J.M. Waters und A.H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5939; (b) C.E.L. Headford und W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, 244 (1983) C53.
- 10 L. Hofmann und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C41.
- 11 (a) W. Paul und H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 316; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 396; (b) H. Werner, L. Hofmann, J. Wolf und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) C55; (c) H. Werner, W. Paul, W. Knaup, J. Wolf, G. Müller und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 95.
- 12 (a) 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; (b) W.A. Herrmann, J. Rohrmann und A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) C1.
- 13 (a) H. Werner und W. Paul, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 58; (b) H. Fischer, S. Zeuner und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) C21.
- 14 H. Fischer und S. Zeuner, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1365.
- 15 (a) J.A. Gladysz und R.W. Avakian, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 5 (1975) 247; (b) R.G.W. Gingerich und R.J. Angelici, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) 377; (c) H. Alper und H.-N. Paik, *J. Organomet. Chem.*, 155 (1978) 47; (d) H. Fischer und R. Märkl, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1349.

- 16 B.A. Karcher und R.A. Jacobson, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) 387.
- 17 H. Fischer, S. Zeuner und J. Riede, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 726.
- 18 (a) H. Fischer, S. Zeuner und K. Ackermann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 684; (b) C.P. Casey und S.W. Polichnowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6097; (c) C.P. Casey, S.W. Polichnowski, A.J. Shusterman und C.R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7282.
- 19 R.G.W. Gingerich und R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5604.
- 20 H. Fischer und S. Zeuner, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 954.
- 21 I.W. Stolz, G.R. Dobson und R.K. Sheline, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1264.
- 22 R. Okazaki, A. Ishii, N. Fukuda, H. Oyama und N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 1187.
- 23 H. Fischer, U. Gerbing, G. Müller und H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1905.
- 24 E. Vedejs, D.A. Perry und R.G. Wilde, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 2985.
- 25 R. Okazaki, A. Ishii und N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 279.
- 26 E. Goldish, K. Hedberg, R.F. Marsh und V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2948.
- 27 R.D. Brown, P.D. Godfrey und D. McNaughton, *Chem. Phys. Lett.*, 118 (1985) 29.
- 28 H. Fischer, U. Gerbing, A. Tiriliomis, G. Müller, B. Huber, J. Riede, J. Hofmann und P. Burger, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 2095.
- 29 H. Fischer, J. Hofmann, U. Gerbing und A. Tiriliomis, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 229.
- 30 T.A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, J.G. Kraaykamp, G. van Koten, J.P.C. Bernards, H.T. Edzes, W.S. Veeman, E. de Boer und E.J. Baerends, *Organometallics*, 3 (1984) 1804.
- 31 (a) H. Fischer, U. Gerbing, J. Riede und R. Benn, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 78; (b) H. Fischer, U. Gerbing und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 364 (1989) 155.
- 32 H. Fischer, K. Treier, U. Gerbing und J. Hofmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989), im Druck.
- 33 H. Fischer, A. Tiriliomis, U. Gerbing, B. Huber und G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 559.
- 34 H. Fischer und U. Gerbing, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) C7.
- 35 H. Fischer und I. Pashalidis, *J. Organomet. Chem.*, 348 (1988) C1.
- 36 H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 65.
- 37 H. Fischer, U. Gerbing und A. Tiriliomis, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 105.
- 38 C.P. Casey, S.W. Polichnowski, H.E. Tuinstra, L.D. Albin und J.C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 3045.
- 39 K.J. Wynne und J. Golen, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 185.
- 40 G.R. Waitkins und R. Shutt, *Inorg. Synth.*, 2 (1964) 186.
- 41 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53852, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.