

Journal of Organometallic Chemistry, 235 (1982) 77–81
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

REAKTIVITÄT DER M—M-MEHRFACHBINDUNG IN METALLCARBONYL-DERIVATEN

V *. DIE REAKTION VON $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}_2(\text{CO})_4$ (M = Mo, W) MIT ELEMENTAREM SELEN

HENRI BRUNNER, JOACHIM WACHTER * und HILDEGARD WINTERGERST

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31, D-8400 Regensburg (Deutschland)

(Eingegangen den 10. März 1982)

Summary

The reaction of $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}_2(\text{CO})_4$ (M = Mo, W) with elemental selenium gives the new compounds $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2\text{Se}_4$ (I), $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2(\mu\text{-Se})_2\text{O}_2$ (II), and $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{CO})_2\text{W}_2\text{Se}_3$ (III), respectively. II is directly accessible from I by rearrangement with partial oxidation. The structures are discussed by means of IR and ^1H NMR spectra as well as by comparison with analogous sulfur complexes.

Zusammenfassung

Es wird über die Bildung der neuen Komplexe $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2\text{Se}_4$ (I), $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2(\mu\text{-Se})_2\text{O}_2$ (II), und $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{CO})_2\text{W}_2\text{Se}_3$ (III), aus $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}_2(\text{CO})_4$ (M = Mo, W) und elementarem Selen berichtet. II ist direkt aus I durch Umlagerung unter partieller Oxidation erhältlich. Die Strukturen werden anhand von IR- und ^1H -NMR-Spektren sowie Vergleich mit analogen Schwefelkomplexen diskutiert.

Die Reaktion von Cyclooctaschwefel mit den eine Metall—Metall-Dreifachbindung enthaltenden Übergangsmetallcarbonylkomplexen $\text{Cp}'_2\text{M}_2(\text{CO})_4$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, M = Cr, Mo, W) wird durch das Zentralmetall bestimmt. Während sich für M = Cr nur ein Komplex mit der Zusammensetzung $\text{Cp}'_2\text{M}_2\text{S}_5$ isolieren lässt [1], bilden sich für M = Mo und W bis zu drei Isomere der Formel $\text{Cp}'_2\text{M}_2\text{S}_4$ [2]. Nur ein einziges noch carbonylhaltiges Produkt, nämlich $\text{Cp}'_2(\text{CO})_2\text{W}_2\text{S}_3$, lässt sich isolieren. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über eine Ausdehnung

* IV. Mitteilung siehe Lit. 2.

eine Unterscheidung zwischen *syn*- und *anti*-Formen kann im vorliegenden Fall jedoch nicht gemacht werden.

Bei der Umsetzung von $(C_5Me_5)_2W_2(CO)_4$ mit Selen (Toluollösung, 45°C, 15 h) entsteht der dunkelbraune Komplex III. Diesem kommt laut Elementaranalyse und Massenspektrum die Zusammensetzung $(C_5Me_5)_2(CO)_2W_2Se_3$ zu. Das IR-Spektrum enthält zwei $\nu(CO)$ -Frequenzen bei 1925 und 1850 cm^{-1} , im 1H -NMR-Spektrum sieht man zwei Singulets für die Methylgruppen (2.17, 2.10, $CDCl_3$ -Lösung). Diese Daten sprechen für einen unsymmetrischen Aufbau, wobei zwei CO-Gruppen an einem W-Atom koordiniert sind. Weiteren Aufschluss erhält man durch einen Vergleich mit der bereits gelösten Struktur des analog dargestellten $(C_5Me_5)_2(CO)_2W_2(\mu-S)_2S$ [2]. Demnach liegen die W-Atome in unterschiedlichen Oxidationsstufen mit unterschiedlicher Koordinationszahl vor. Das W_2Se_2 -Grundgerüst sollte planar sein, mit *trans*-ständiger Anordnung der übrigen Liganden. Da die Ladungsverteilung ungleich ist, sind auch unsymmetrische Selenbrücken zu erwarten.

Weitere zur Reaktion mit Schwefel analoge Komplexe der Zusammensetzung $(C_5Me_5)_2W_2Se_4$ konnten nicht isoliert werden, obwohl Hinweise zu deren Existenz vorliegen (siehe Experimenteller Teil). Auch lässt sich eine Substitution der beiden CO-Gruppen mit überschüssigem Selen nicht einmal bei 100°C in Toluol erreichen. Setzt man III dagegen unter diesen Bedingungen mit Schwefel um, so erhält man zwei carbonylfreie Produkte, die eine W=S-Gruppierung enthalten ($\nu(W=S)$ 480 bzw. 485 cm^{-1}). Aufgrund der nach aufwendigen Trennoperationen erhaltenen geringen Mengen kann deren Zusammensetzung nur massenspektroskopisch bestimmt werden. Es fanden sich $(C_5Me_5)_2S_2Se_2W_2$ sowie $(C_5Me_5)SSe_3W_2$.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter Stickstoffatmosphäre mit getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln gemacht. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der Universität Regensburg (C, H) und den Analytischen Laboratorien Prof. Malissa & Reuter, 5270 Gumpersbach (Se) durchgeführt. Die Massenspektren wurden an den Geräten Varian MAT CH-5 und 311-A aufgenommen, die Molekülpeaks der Molybdänkomplexe I und II wurden computersimuliert* (Fig. 1).

$(\eta^5-C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-Se_2)(\mu-Se)_2$ (I)

In einer Lösung von 560 (0.98 mmol) $(C_5Me_5)_2Mo_2(CO)_4$ in 100 ml Toluol werden 390 mg (4.9 mmol) graues Selen (99.999%, Fa. Schuchardt) suspendiert. Die Mischung wird eine Stunde bei 45°C gerührt, auf ca. 20 ml eingengt und nach dem Filtrieren an SiO_2 (Säule 30 x 4 cm) chromatographiert. Mit Toluol werden der Reihe nach eine dunkelrote, eine braunrote (sehr wenig, nicht identifiziert) und eine türkise Zone eluiert. Die erste Zone enthält 500 mg $(C_5Me_5)_2Mo_2(CO)_6$ und $(C_5Me_5)_2Mo_2(CO)_4$ im Verhältnis 1/1, d.h. man gewinnt ca. 80%

* Programm VVMAS, Universität Regensburg. Wir danken Frau E. Vollmerhaus und Dr. K.K. Mayer für die Entwicklung des Programms.

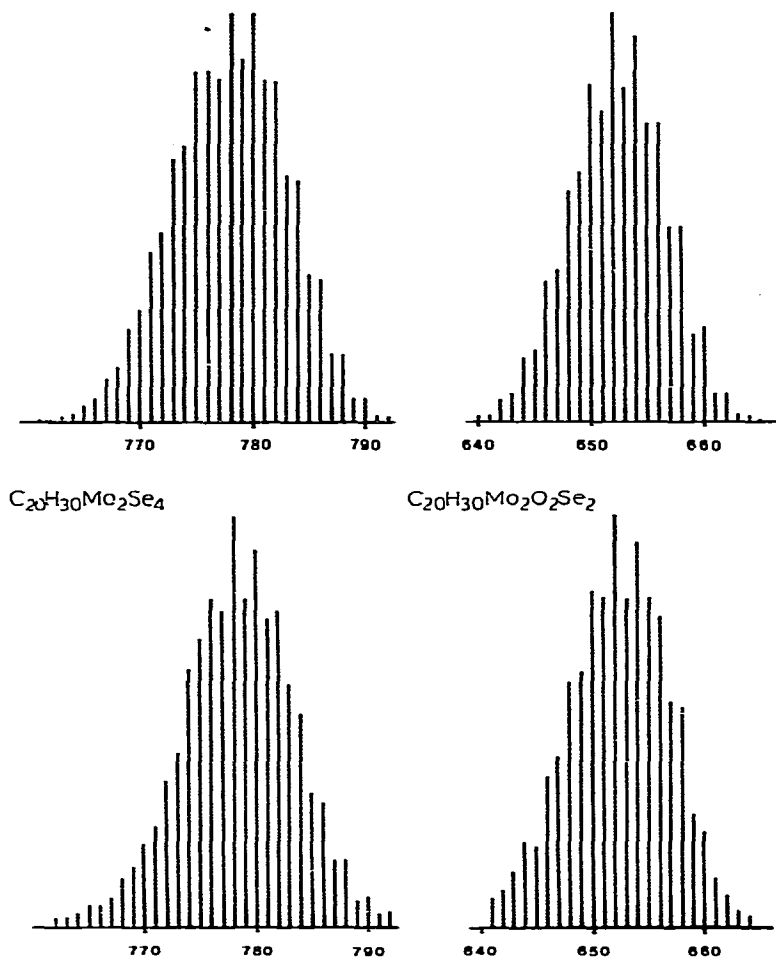


Fig. 1. Beobachtete (oben) und computersimulierte (unten) m/e -Verteilung für die Molekülonen der Komplexe I und II.

der Ausgangsverbindung, teilweise umgewandelt, zurück. Die dritte Zone enthält 140 mg des in Lösung violetten Produkts I (Ausbeute 59% bezogen auf umgesetztes Material). Durch Umkristallisieren aus Ether/Pentan 5/1 erhält man dunkelviolette, metallisch glänzende Prismen.

Analyse: Gef.: C, 30.04; H, 3.86; Se, 38.41; Molgew. 778 (70 eV Massenspektrum). $C_{20}H_{30}Mo_2Se_4$ ber.: C, 30.87; H, 3.89; Se, 40.59%; Molgew. 778.18.

$(\eta^5-C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-Se)_2O_2$ (II)

Eine Lösung von 160 mg (0.21 mmol) I in 100 ml Toluol wird 3 d bei 45°C gerührt, wobei sich die Farbe von violett nach rotbraun ändert. Die konzentrierte Lösung wird an SiO_2 chromatographiert. Mit Ether/Toluol 1/1 lassen sich 60 mg (45%) von Komplex II als rotorange Zone isolieren. Durch Umkristallisieren aus Toluol/Pentan 10/1 bei -35°C erhält man feine ziegelrote Kristalle.

Analyse: Gef.: C, 36.81; H, 4.65; Se, 23.71; Molgew. 652 (70 eV Massen-

spektrum). $C_{20}H_{30}Mo_2O_2Se_2$ ber.: C, 36.83; H, 4.64; Se, 24.21%; Molgew. 652.26.

($\eta^5-C_5Me_5$)₂(CO)₂W₂(μ -Se)₂Se (III)

320 mg (4.05 mmol) Selen werden in einer Lösung von 610 mg (0.81 mmol) $(C_5Me_5)_2W_2(CO)_4$ in 100 ml Toluol suspendiert. Die Mischung wird 15 h bei 45° C gerührt, auf ca. 20 ml eingeeengt, filtriert und an SiO₂ chromatographiert. Das Produkt wird mit Toluol als dunkelrotbraune Zone eluiert (Ausbeute 10%), es enthält als Verunreinigung 4% $(C_5Me_5)_2W_2Se_4$ ($\delta(CH_3)$ 2.34, CDCl₃; Molgew. gef.: massenspektroskopisch 954 bzgl. ¹⁸⁴W; ber.: 954), das auf chromatographischem Weg nicht abgetrennt werden kann. III lässt sich durch Umkristallisieren aus Toluol/Pentan 3/1 analysenrein in dunkelbraunen Spiessen erhalten. Analyse: Gef.: C, 28.47; H, 3.15; Se, 24.73; Molgew. 931 (FD-Massenspektrum aus Toluollösung). $C_{22}H_{30}O_2Se_3W_2$ ber.: C, 28.38; H, 3.20; Se, 25.44%; Molgew. 931.06. Fp. 220° C (Zers.).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H. Brunner, E. Guggolz, J. Wachter und M.L. Ziegler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104** (1982) 1765.
- 2 H. Brunner, W. Meier, E. Guggolz, J. Wachter, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Organometallics*, im Druck.
- 3 C.F. Campana, F.Y.-K. Lo und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 3060.
- 4 W.E. Newton, G.J.-J. Chen und J.W. McDonald, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 5387.
- 5 J.T. Huneke und J.H. Enemark, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 3698.
- 6 D.L. Stevenson und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1967) 372; M. Rakowski Dubois, D.L. DuBois, M.C. VanDerveer und R.C. Haltiwanger, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 3064.