

Preliminary communication

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{Sb}=\text{Se})]\text{BF}_4$, EIN STABILER SELENOSTIBORAN-KOMPLEX

NORBERT KUHN und HANS SCHUMANN

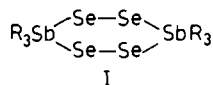
*Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg,
 Lotharstr. 1, D-4100 Duisburg 1 (BRD)*

(Eingegangen den 9. April 1985)

Summary

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{THF}]\text{BF}_4$ reacts with freshly prepared Me_3SbSe_2 to give the stable complex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{Sb}=\text{Se})]\text{BF}_4$ and red selenium.

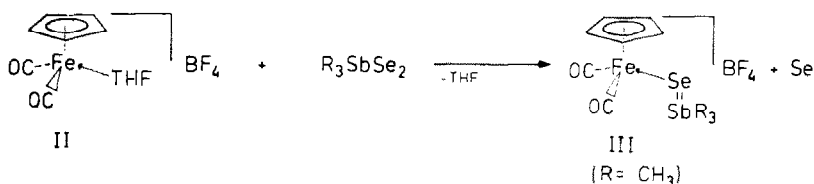
Selenostiborane $\text{R}_3\text{Sb}=\text{Se}$ lassen sich durch Umsetzung von Stibanen mit Selen erhalten [1,2]. Bei der Oxidation von Me_3Sb ($\text{Me} = \text{CH}_3$) wird primär eine Verbindung der Zusammensetzung Me_3SbSe_2 gebildet, die sich beim Versuch der Isolierung rasch unter Abscheidung von Selen zersetzt. Dieser Substanz wurde von R.A. Zingaro [1] anhand von Molmassebestimmungen in Lösung die dimere Struktur I zugeschrieben.



NMR-spektroskopische Untersuchungen* der frisch bereiteten Lösung von Me_3SbSe_2 gestatteten keine eindeutige Strukturaussage. Wir versuchten deshalb, das bei der Reaktion von Me_3Sb mit Selen gebildete Primärprodukt durch Koordination an ein metallisches Zentrum zu stabilisieren.

Bei der Umsetzung von Me_3SbSe_2 mit dem sehr reaktionsfreudigen Kation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{THF}]^+$ (II) [3] tritt spontan Reaktion unter Freisetzung von THF ein. Der hierbei ausgefallene Feststoff, der möglicherweise ein Komplexkation der Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{SbSe}_2)]^+$ enthält, eliminiert jedoch beim Versuch der Aufarbeitung spontan rotes Selen unter Bildung des Kations $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{Sb}=\text{Se})]^+$ (III).

*¹H-NMR (Toluol-d₃): δ CH₃ 1.49 ppm (s); ¹³C-NMR (Toluol-d₃): δ CH₃ 6.08 ppm (br s).



III, nach unserer Kenntnis die erste Koordinationsverbindung eines Selenostiboran-Liganden, fällt hierbei als rotbrauner luftstabiler Feststoff an. Lösungen in Methylchlorid sind unter Luftausschluss mehrere Stunden unzersetzt haltbar.

IR- und NMR-spektroskopische Daten weisen den Selenostiboran-Liganden in III als starken Donorliganden aus. Ein Vergleich der Carbonylstreckschwingungen sowie der Chemischen Verschiebungen $\delta(\text{CO})$ im ^{13}C -NMR-Spektrum der Substanzklasse $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{E}=\text{X})]^+$ (E = P, As, Sb; X = O, S, Se, Te) ergibt nur für den Tellurophosphoran-Liganden in $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P}=\text{Te}))]^+$ [4] eine stärkere Erhöhung der Elektronendichte am Koordinationszentrum. Über eine vergleichende Untersuchung der Koordinationseigenschaften des Ligandtyps $\text{R}_3\text{E}=\text{X}$ wollen wir in Kürze ausführlich berichten.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{THF}]\text{BF}_4$ [3] und Me_3Sb [5] wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{Sb}=\text{Se})]\text{BF}_4$ (III). Me_3Sb (1 g, 6 mmol) wird in 25 ml Toluol gelöst und mit 3.95 g (50 mmol) Selen versetzt. Nach ca 30 min Erhitzen unter Rückfluss wird auf ca. 40°C abgekühlt und mit 1.35 g (4 mmol) II in 25 ml Methylchlorid versetzt. Das nach Abtrennung vom überschüssigen Selen erhaltene Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Der nach Abdestillation des Methylchlorids resultierende Feststoff wird zur Abtrennung von weiterem Selen aus Methylchlorid/Ether umkristallisiert. Ausbeute: 1.8 g (87% d. Th.) III. Rotbrauner Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_3)$ 1.88 (s), $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.16 (s) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_3)$ 5.32 (s), $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 86.41 (s), $\delta(\text{CO})$ 212.73 (s) ppm. IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2041, 1991 cm^{-1} . Gef.: C, 23.3; H, 2.5; Fe, 11.1 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BF}_4\text{FeSbSe}$ ber.: C, 23.60; H, 2.78; Fe, 10.92%.

Dank. Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen wurden vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken den Herren Dipl.-Ing. W. Riemer und J. Bitter (Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim) für hilfreiche NMR-Messungen sowie Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

Literatur

- 1 R.A. Zingaro und A. Merijanjan, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1964) 369.
- 2 C. Löwig und E. Schweizer, *Liebigs Ann. Chem.*, 75 (1850) 315; G.N. Chremos und R.A. Zingaro, *J. Organomet. Chem.*, 22 (1970) 637.
- 3 D.L. Reger und C. Coleman, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 153.
- 4 N. Kuhn und H. Schumann, *Chemiedozententagung Aachen 1985*, Abstr. No. B18; N. Kuhn und H. Schumann, *Angew. Chemie*, im Druck.
- 5 C.H. Bamford, D.L. Levi und D.M. Newitt, *J. Chem. Soc.*, (1946) 468.