

MEHRFACHBINDUNGEN ZWISCHEN HAUPTGRUPPENELEMENTEN UND ÜBERGANGSMETALLEN

XIII *. AUFBAU, STRUKTURCHEMIE UND REAKTIVITÄT VON SCHWEFEL- UND SELEN-BRÜCKEN IN ZWEIKERNIGEN ORGANOCHROM-KOMPLEXEN

WOLFGANG A. HERRMANN*, JÜRGEN ROHRMANN,

*Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler Hang,
D-6000 Frankfurt am Main 50 (Deutschland)*

HEINRICH NÖTH, CH.K. NANILA,

*Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, Meiserstrasse 1,
D-8000 München 2 (Deutschland)*

IVAN BERNAL * und MADELEIN DRAUX

Department of Chemistry, University of Houston, Houston/Texas 77004 (U.S.A.)

(Eingegangen den 13. September 1984)

Summary

Novel dinuclear organochromium complexes exhibiting bare sulfur and selenium bridging ligands are accessible by treating trithiazyl trichloride, diselenium dichloride, or sodium selenite/hydrochloric acid, respectively, with the ionic complex species $M^+[(\eta^5-C_5R_5)Cr(CO)_3]^-$ (**1**: $M = K$, $R = CH_3$; **6a**: $M = Na$, $R = H$). The monoselenido and diselenido complexes $(\mu-Se)[(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_2]_2$ (**7**) and $(\mu-Se_2)[(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_2]_2$ (**8**) are also obtained by treatment of $[(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_3]_2$ with equimolar or excess amounts of black selenium, respectively (yield 98%). The thio- and selenoformaldehyde complexes $(\mu, \eta^2-XCH_2)[(\eta^5-C_5R_5)Cr(CO)_3]_2$ (**5**: $X = S$, $R = CH_3$; **9a**: $X = Se$, $R = H$) are formed when diazomethane is added to the reactive precursor compounds $(\mu, \eta^1: \eta^2-S_2)[(\eta^5-C_5Me_5)_2Cr_2(CO)_5]$ (**2**) and $(\mu-Se_2)[(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_2]_2$ (**8**), respectively; this synthetic methodology yields the selenoacetone complex $(\mu, \eta^2-SeCMe_2)[(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_2]_2$ (**9b**), with compound **7** and 2-diazopropane acting as starting compounds in this case. The same products are obtained in a much better way if the respective diazoalkanes are treated with the monoselenido complex $(\mu-Se)[(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_2]_2$ (**7**) having chromium-selenium

* XII. Mitteilung vgl. Ref. 1.

triple bonds; in contrast, the μ -sulfido complex **3**, structurally analogous to **7**, is unreactive in the presence of diazoalkanes.

The $\mu, \eta^2: \eta^2$ -disulfido complex **4** exhibits a symmetrical four-membered Cr_2S_2 core which, according to a single-crystal X-ray structure determination, is folded by 120° along the very short sulfur–sulfur bond (199.5(2) pm), thus describing a butterfly-type geometry; bonding interaction between the two metal atoms is not present ($d(\text{Cr} \cdots \text{Cr})$ 377 pm). In agreement with the EAN rule, the μ -selenido complex **7** displays a linear coordinated selenium bridge (X-ray structure) bonded to both organochromium fragments via cumulated triple bonds ($d(\text{Cr}–\text{Se})$ 220.6(1), 221.1(1) pm). The relative orientations of the $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2$ structures in the crystal yield an anticlinal conformation of the molecule.

Zusammenfassung

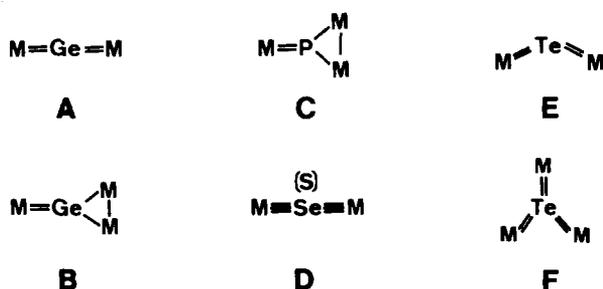
Neue zweikernige Organochrom-Komplexe mit ligandfreien Schwefel- und Selenbrücken sind durch Umsetzung von Trithiazyltrichlorid bzw. Diselendichlorid oder Natriumselenit/Salzsäure mit den ionischen Komplexedukten $\text{M}^+[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ (**1**: $\text{M} = \text{K}$, $\text{R} = \text{CH}_3$; **6a**: $\text{M} = \text{Na}$, $\text{R} = \text{H}$) zugänglich. Die Mono- und Diselen-Komplexe $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ (**7**) bzw. $(\mu\text{-Se}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ (**8**) entstehen in 98% Ausbeute auch durch Behandlung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ mit äquimolaren bzw. überschüssigen Mengen von schwarzem Selen. Die Thio- und Selenoformaldehyd-Komplexe $(\mu, \eta^2\text{-XCH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ (**5**: $\text{X} = \text{S}$, $\text{R} = \text{CH}_3$; **9a**: $\text{X} = \text{Se}$, $\text{R} = \text{H}$) entstehen bei der Einwirkung von Diazomethan auf die reaktiven Vorstufen $(\mu, \eta^1: \eta^2\text{-S}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_5]$ (**2**) bzw. $(\mu\text{-Se}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ (**8**); dieses Syntheseverfahren ist auch im Falle von 2-Diazopropan erfolgreich und ergibt ausgehend von **7** den Selenoaceton-Komplex $(\mu, \eta^2\text{-SeCMe}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ (**9b**). Dieselben Produkte bilden sich wesentlich übersichtlicher, wenn die Diazoalkane mit dem CrSe-Dreifachbindungen aufweisenden Monoselenido-Komplex $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ (**7**) umgesetzt werden; im Gegensatz hierzu erweist sich der strukturanaloge μ -Schwefel-Komplex **3** als inert gegenüber diesen Reagenzien.

Der $\mu, \eta^2: \eta^2$ -Disulfido-Komplex **4** weist aufgrund einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eine symmetrische vieratomige Cr_2S_2 -Gerüststruktur auf, die um die sehr kurze Schwefel–Schwefel-Bindung (199.5(2) pm) zu 120° dachartig gefaltet ist ("butterfly-Struktur"); eine bindende Wechselwirkung zwischen den beiden Metallatomen liegt nicht vor ($d(\text{Cr} \cdots \text{Cr})$ 377 pm). Mit der Edelgasregel im Einklang, besitzt der μ -Selenido-Komplex **7** ein linear koordiniertes Selen-Brückenatom, das praktisch äquidistant über kumulierte Dreifachbindungen an die beiden Organochrom-Fragmente gebunden ist ($d(\text{Cr}–\text{Se})$ 220.6(1), 221.1(1) pm; Röntgenstrukturanalyse). Die räumliche Orientierung der $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2$ -Teilstrukturen im Kristall ergibt eine anticlinale Molekülkonformation.

Einleitung

Die metallorganische Chemie besitzt auf ihrer breiten Substanzpalette nur wenige Verbindungen, die durch authentische Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallen und ligandfreien elektropositiven Hauptgruppenelementen ausgewiesen sind

[2]. Lässt man die häufiger auftretenden, mittlerweile Lehrbuchwissen darstellenden Nitrido- und Oxo-Komplexe mit Metall-Stickstoff- bzw. Metall-Sauerstoff-Mehrfachbindungen ausser Betracht [3], so beschränkten sich die Elemente der vierten bis sechsten Hauptgruppe in ihrer Tendenz zur Ausbildung von Mehrfachbindungen mit Übergangsmetallen bisher auf die in Schema 1 skizzierten Substanzklassen, die zudem nur durch wenige Beispiele belegt sind. Ursprünglich auf Zufallsentdeckungen beruhend, lassen diese Beispiele dennoch Synthesekonzepte erkennen, die möglicherweise verallgemeinerungsfähig sind und deshalb jetzt ihrer präparativen Auslotung bedürfen. Bei Verfügbarkeit zahlreicherer Strukturvarietäten, die durch Mehrfachbindungen zwischen ligandfreien Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen gekennzeichnet sind, könnte sich die präparative metallorganische Chemie beispielsweise bei der Komplexstabilisierung kleiner Moleküle in eine völlig neue Zielrichtung entwickeln. Erste Reaktivitätsstudien an solchen Strukturtypen rechtfertigen diese Annahme [4,5] und veranlassten uns zur systematischen Entwicklung neuer Synthesestrategien.



SCHEMA 1

Während nach den Arbeiten von Weiss [6,7] und unserer Arbeitsgruppe [8,9] Germanium-Atome als linear und trigonal planar koordinierte Komplexbausteine auftreten (Strukturtypen A bzw. B), kennt man für nackte Phosphor-Atome nur den unlängst von Huttner et al. beschriebenen Strukturtyp C [10]. Legzdins et al. verdankt man ein kumuliertes Übergangsmetall-Schwefel-Dreifachbindungssystem [11,12], das im Arbeitskreis Weiss um ein weiteres Beispiel aus der Komplexchemie des Vanadins ergänzt wurde (Strukturtyp D; [13]). Reaktive Doppelbindungen zwischen Tellur-Atomen und Übergangsmetallen liegen im SO_2 -analogen Verbindungstyp E vor [5], während die trigonal-planare Geometrie von Schwefeltrioxid ihr metallorganisches Analogon in Komplexen der Konstitution F findet; diese wurden zuerst von Herberhold et al. aufgefunden [14] und von uns als Startverbindungen für die Synthese von Telluroformaldehyd-Komplexen genutzt [2,4].

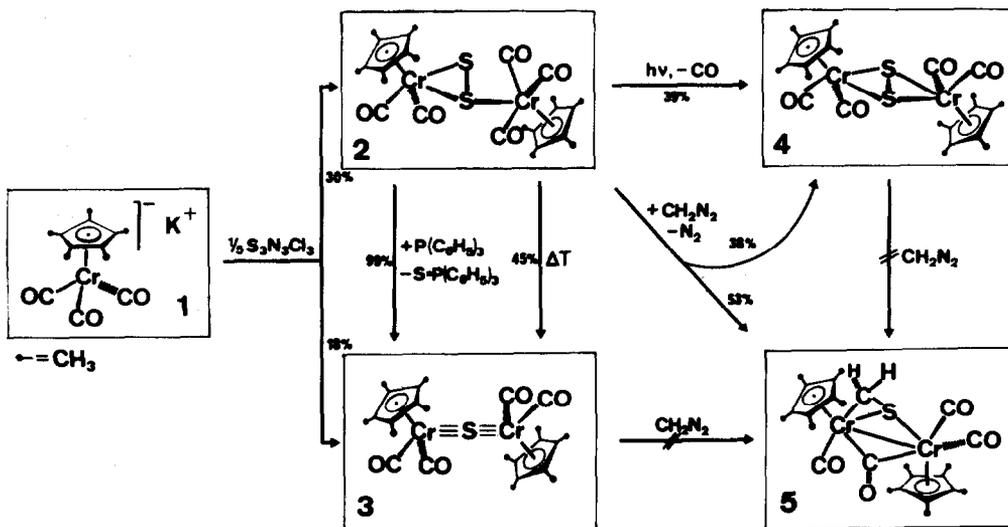
Obwohl eine verlässliche Prognose über die Reaktivitätsmuster dieser Verbindungsklasse zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch verfrüht wäre, so ist zumindest bei Additionsreaktionen bereits jetzt eine enge Analogie zur Chemie der Metall-Metall-Mehrfachbindungen erkennbar. Auch für die planmässige Synthese von Cluster-Molekülen wecken Strukturen mit Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallen und ligandfreien Hauptgruppenelementen berechnete Hoffnungen [15]. In einer vorläufigen Mitteilung hatten wir Organochrom-Derivate der Substanzklasse D vorgestellt [16] und berichten jetzt ausführlich über ihre Synthesen, Molekülstrukturen und Reaktionen.

A. Präparative Ergebnisse

Während die Mangan–Chalkogen-Mehrfachbindungen der Komplextypen E und F bereitwillig mit Diazoalkanen unter Bildung heterodinuclearer μ -Alkylden-Komplexe reagieren [2,4,5], ist das Chrom–Schwefel-Dreifachbindungssystem der Komplexverbindung $(\mu\text{-S})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2)_2$ (Typ D) gegen analoge Additionsreaktionen überraschend resistent [16]. Es stellte sich deshalb zunächst die Frage, ob sich das entsprechende Pentamethylcyclopentadienyl-Derivat $(\mu\text{-S})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2)_2$ durch eine grössere Reaktivität ausweisen würde. Im Anschluss daran war auch die Synthese der entsprechenden Selen-Komplexe anzustreben und deren Reaktionsverhalten den schwefelanalogen Systemen gegenüberzustellen.

Chrom–Schwefel-Bindungen

Zur Darstellung der Zielverbindung 3 wurde das durch Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienylkalium mit Hexacarbonylchrom quantitativ zugängliche Komplexsalz 1 in Tetrahydrofuran-Lösung mit Trithiazyltrichlorid im Molverhältnis 5/1 im Temperaturbereich $-78 \dots 0^\circ\text{C}$ umgesetzt (Schema 2). Durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie des Produktgemisches konnte neben dem erwarteten zweikernigen, grünen μ -Sulfido-Derivat 3 (Ausb. 18%) und dem roten Thionitrosyl-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NS}$ (Ausb. 10%) als Hauptprodukt die licht- und temperaturempfindliche braune Verbindung 2 in 30% Ausbeute isoliert werden. Überschüssiges Trithiazyltrichlorid vermindert bei dieser Umsetzung die Ausbeuten von 3 zugunsten der Bildung des bei unserer Zielsetzung unerwünschten Thionitrosyl-Komplexes. Zusammensetzung und Konstitution der kristallin erhältlichen neuen Komplexverbindungen konnten elementaranalytisch, massenspektrometrisch, IR- und NMR-spektroskopisch schlüssig ermittelt und für den Schwefelkomplex 3 um eine Röntgenstrukturanalyse ergänzt werden. Aufgrund dieser Daten weist der Disulfido-Komplex 2 eine unsymmetrisch koordinierte S_2 -Brücke in $\mu(\eta^1:\eta^2)$ -



SCHEMA 2

Koordination auf, die wie im anderweitig zugänglichen Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_5\text{S}_2$ (Röntgenstrukturanalyse [12]) mit beiden Schwefelatomen an das $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2$ -Fragment, aber nur halbseitig an die $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit gebunden ist.

Die ausgeprägte Lichtempfindlichkeit der Verbindung **2** verhilft jedoch der Sulfido-Brücke zur symmetrischen $\eta^2:\eta^2$ -Brückenkoordination: Photolyse in Tetrahydrofuran führt bei -25°C in Minutenfrist zum carbonylärmeren Derivat **4** (Reinausbeute 39%), das nach Ausweis einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eine butterfly-Gerüstgeometrie mit extrem kurzer Schwefel-Schwefel-Bindung besitzt (Abschnitt B). Die besondere Labilität einer Chrom-Carbonyl-Bindung im $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Baustein hat weitergehende Konsequenzen für die Reaktionsmöglichkeiten von **2** (s.u.).

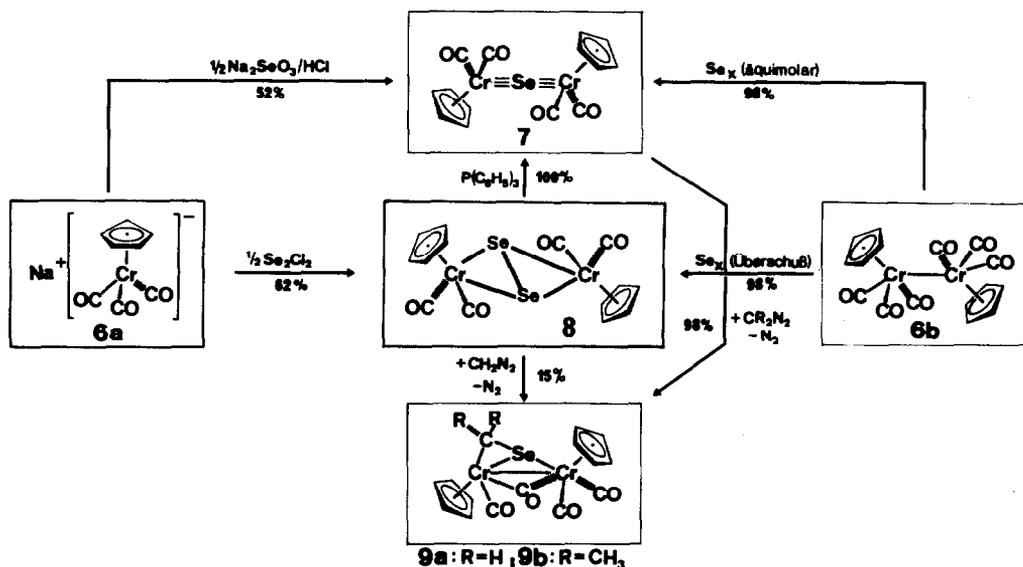
Die Disulfido-Brücke der Komplexverbindung **4** ist thermisch spaltbar: In siedendem Tetrahydrofuran erfolgt ein unter formaler Schwefelextrusion übersichtlicher Abbau zum linearen CrScCr-Gerüst des Komplexes **3**. Die zweistufige Schrittfolge $\mathbf{2} \xrightarrow{h\nu, \Delta T} \mathbf{4} \rightarrow \mathbf{3}$ lässt sich ausgehend von **2** auch thermisch oder durch Einwirkung von Triphenylphosphan als bewährtem Desulfurierungsmittel zusammenfassen und ist in dieser Form präparativ einfacher und ergiebiger. Der symmetrische Disulfido-Komplex **4** ist gegen Triphenylphosphan resistent, während **2** nach Schema 2 quantitativ in den Komplex **3** umgewandelt wird. Letzterer ist mit seinen kumulierten Chrom-Schwefel-Dreifachbindungen das thermodynamisch begünstigte Endglied dieser Reihe. Die hohe Stabilität der linearen CrScCr-Einheit dokumentiert sich auch beim elektronenstossinduzierten Zerfall im Massenspektrum, das keine Fragmentierung unter Bruch von Chrom-Schwefel-Bindungen aufweist; die Zerfallsspektren der beiden Disulfido-Komplexe **2** und **4** sind aufgrund ihrer thermischen Labilität mit jenem der Verbindung **3** identisch.

Wie sein Cyclopentadienyl-Analogon $(\mu\text{-S})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ [11] erweist sich auch der μ -Sulfido-Komplex **3** als resistent gegen Diazoalkane, die als mögliche Alkylden-Übertragungsreagenzien getestet wurden. Während Diazomethan auch mit dem S_2 -Komplex **4** nicht reagiert, bildet es bei Einwirkung auf den substitutionslabileren, unsymmetrischen Komplex **2** unter CO-Eliminierung, Schwefel-Extrusion und CH_2 -Übertragung das rote μ -Thioformaldehyd-Derivat **5**; als unerwünschtes Nebenprodukt tritt dabei der $\mu(\eta^2:\eta^2)$ -Dischwefel-Komplex **4** auf (Schema 2). In Übereinstimmung mit allen spektroskopischen Daten schließt sich Verbindung **5** konstitutionell den von Alper et al. beschriebenen und röntgenstrukturanalytisch gesicherten Thioketon-Komplexen der analogen Zusammensetzung $(\mu\text{-SCRR}')[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2]_2$ an ($\text{R/R}' = \text{Alkyl, Aryl; M} = \text{Mo, W}$), die $\text{M-CH}_2\text{-S}$ -Dreiringstrukturen und je einen quasi-verbrückten (semibridging) Carbonyl-Liganden aufweisen [17]. Als Stammverbindung dieser Reihe haben Herberhold et al. unlängst den Thioformaldehyd-Komplex $(\mu\text{-CH}_2\text{S})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2]_2$ aufgefunden [18]. Der Komplex **5** bildet zwei auf der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur nebeneinander beständige Konstitutionsisomere, die sich möglicherweise durch die Koordinationsart einer CO-Gruppe (semibridging \rightleftharpoons terminal) unterscheiden [17,18].

Bei der Feststoff-Thermolyse (180°C ; Head-Space-Analyse, GC-Technik) wird die heterodinuclear gebundene CH_2 -Gruppe von **5** bevorzugt als Methan (42%) abgespalten; daneben sind Ethylen (20%) und Propen (6%) als gasförmige Spaltprodukte identifizierbar.

Chrom–Selen-Bindungen

Die wiederholt beobachtete geringe Reaktivität von Chrom–Schwefel-Mehrfachbindungen veranlasste uns zur Synthese isostruktureller Selen-Systeme. Hierzu wurde das auf gleichem Wege wie **1** erreichbare Komplexsalz **6a** in Tetrahydrofuran-Lösung bei 0°C mit Natriumselenit/Salzsäure behandelt (Schema 3). Säulenchromatographische Aufarbeitung lieferte den roten μ -Selenido-Komplex **7** als Hauptprodukt. Wie eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigte, liegt hier wie im elementhomologen Sulfido-Komplex $(\mu\text{-S})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2$ [11,12] eine lineare CrSeCr-Einheit vor. Die sehr kurzen Chrom–Selen-Bindungsabstände von 220 und 221 pm stützen die Bindungsvorstellung kumulierter Dreifachbindungen (Abschnitt C) wie sie von Kostić und Fenske für den zitierten Sulfido-Komplex MO-theoretisch begründet wurde [19].



SCHEMA 3

Bei fraktionierter Kristallisation ergibt die Verbindung **7** zwei Kristallformen mit verschiedenen Festkörper-Infrarotspektren (vgl. Exp. Teil). Diesen Sachverhalt führen wir auf die Existenz von Rotationsisomeren zurück. Die sofortige Äquilibrierung der Isomeren in Lösung sowie das Auftreten von nur einem Protonen-Resonanzsignal für die beiden C_5H_5 -Liganden bis zu den tiefsten erreichbaren Messtemperaturen (ca. -60°C) deuten auf eine freie Drehbarkeit der Molekülhälften um die Cr–Se–Cr-Achse mit niedriger Energiebarriere hin. Eine derartige Rotation der L_xM -Baugruppen um $\text{M}=\text{X}=\text{M}$ -Bindungen ist für Komplexe dieses Typs nach MO-Rechnungen zwingend [19]; Rotationsisomere konnten nebeneinander durch Röntgenstrukturanalyse in Komplexen analoger Struktur zwar nachgewiesen werden [9,11], hatten sich aber bisher einer präparativen Reinsolierung entzogen.

Anknüpfend an die Synthese des μ -Tellur-Komplexes $(\mu\text{-Te})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ [20] war **7** auch durch Selen-Insertion in eine labile Cr–Cr-Bindung präparativ übersichtlich erreichbar. Dazu wurde der Zweikernkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ (**6b**) mit der äquimolaren Menge elementarem Selen bei 0°C in Tetrahydrofuran

umgesetzt. Praktisch quantitativ liefert diese Reaktion das μ -Selenido-Derivat **7**; hiermit verkörpert sie die einfachste und ergiebigste Synthese dieser Verbindung (Schema 3). Angesichts der grossen Neigung des Komplexedukts **6b** zur homolytischen Dissoziation der Cr–Cr-Bindung [21,22] verläuft die Selen-Insertion sehr wahrscheinlich über das Radikal $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]$; mit dieser Annahme in Einklang, reagieren die analogen Molybdän- und Wolfram-Komplexe wegen ihrer erheblich stärkeren Metall–Metall-Bindungen [3,23] nicht mit elementarem Selen unter den Bedingungen der Synthese von **7**. Wird in der Reaktion ein grösserer Selen-Überschuss eingesetzt, so verläuft sie unter fast quantitativer Bildung des neuen, rotbraunen Diselenido-Komplexes **8**, das nach Ausweis der IR- und NMR-Spektren eine symmetrische Struktur mit zwei chemisch äquivalenten $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2$ -Fragmenten besitzt. Trotz unterschiedlichen Reaktionsverhaltens dürfte wie beim Disulfido-Komplex **4** analoger Zusammensetzung eine $\eta^2:\eta^2$ -Koordination des Brückenliganden vorliegen: Anders als bei **4** bewirkt Triphenylphosphan bei tiefen Temperaturen rasch und quantitativ die Abstraktion eines Selenatoms unter Bildung des Monoselenido-Komplexes **7** mit linearer CrSeCr-Gerüststruktur (Schema 3 sowie Abschnitt C). Eine Röntgenstrukturanalyse zur endgültigen Klärung des Konstitutionstyps steht noch aus. Die Diselen-Brücke von **8** ist auch ausgehend vom einkernigen Komplexsalz **6a** zugänglich, wenn letzteres in Tetrahydrofuran-Lösung mit einer äquimolaren Menge von Diselendichlorid bei -78°C umgesetzt wird; dabei bildet sich **8** als einzige bei Raumtemperatur isolierbare Verbindung in 62% Reinausbeute.

Das Mehrfachbindungssystem im μ -Selenido-Komplex **7** zeigt eine grosse Bereitschaft zur Aufnahme einer Methylen-Gruppe, indem es bereits bei tiefen Temperaturen mit Diazomethan reagiert und dabei praktisch quantitativ den μ,η^2 -Selenoformaldehyd-Komplex **9a** ergibt. Diese Verbindung bildet sich auch bei der Einwirkung von Diazomethan auf den Diselenido-Komplex **8**, wengleich hier die Ausbeuten erheblich geringer sind (Schema 3). Eine Verallgemeinerungsfähigkeit dieses Syntheseverfahrens deutet sich in der Darstellung des μ,η^2 -Selenoketon-Komplexes **9b** an, der sich aus 2-Diazopropan und der μ -Selenido-Vorstufe **7** übersichtlich bildet. Da alle spektroskopischen Daten der Verbindungen **5**, **9a** und **9b** miteinander übereinstimmen, gehören sie wohl demselben Konstitutionstyp an (vgl. Röntgenstrukturanalyse eines analogen Thioketon-Komplexes [17]).

Auch bei **9a** und **9b** trifft man jeweils zwei Strukturisomere an, die allerdings bei Raumtemperatur einer auf der NMR-Zeitskala raschen gegenseitigen Umwandlung unterliegen; erst bei Temperaturen um -40°C liegen starre Strukturen vor. Die stärkere Fluktuation im Vergleich zu **5** dürfte vorwiegend auf die sterisch anspruchsloseren Cyclopentadienyl-Liganden zurückzuführen sein.

B. Molekülstruktur des Disulfido-Komplexes **4**

Diese Verbindung kristallisiert aus Diethylether/n-Hexan in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (vgl. Exp. Teil). Tabelle 1 enthält die Atomkoordinaten und Tab. 2 ausgewählte Bindungslängen und -winkel*.

(Fortsetzung s. S. 198)

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51023, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

TABELLE 1

ATOMKOORDINATEN UND THERMISCHE SCHWINGUNGSPARAMETER ($\times 10^3$ für C, O und H; $\times 10^4$ für Cr und S) DES DISULFIDO-KOMPLEXES 4

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cr(1)	-0.22830(4)	0.08645(6)	0.06985(10)	285(5)	327(5)	355(5)	-15(4)	10(4)	36(5)
Cr(2)	-0.06994(4)	0.21209(6)	0.13596(11)	32(1)	40(1)	42(1)	-5(0)	1(0)	8(1)
S(1)	-0.12070(7)	0.07731(10)	0.21602(18)	34(1)	43(1)	51(1)	-5(1)	-4(1)	13(1)
S(2)	-0.16763(7)	0.19272(10)	0.24582(19)	35(1)	53(1)	52(1)	-9(1)	8(1)	-11(1)
O(11)	-0.2725(2)	0.2361(3)	-0.1593(6)	75(3)	69(3)	84(4)	6(3)	-9(3)	42(3)
O(12)	-0.1792(2)	0.0277(3)	-0.2277(5)	75(3)	100(4)	48(3)	12(3)	14(3)	-10(3)
O(21)	-0.0428(3)	0.1091(5)	-0.1529(7)	131(5)	171(6)	94(4)	-68(5)	63(4)	-66(5)
O(22)	-0.1396(3)	0.3279(5)	-0.1205(8)	93(4)	176(6)	165(6)	-39(4)	-57(4)	135(6)
C(101)	-0.2530(3)	0.1809(4)	-0.0677(7)	40(4)	44(4)	54(4)	-5(3)	3(3)	7(3)
C(102)	-0.1961(3)	0.0506(4)	-0.1099(8)	35(4)	60(4)	45(4)	4(3)	-1(3)	3(4)
C(201)	-0.0854(3)	0.1484(5)	-0.0399(9)	70(5)	94(6)	65(5)	-39(4)	21(4)	-14(5)
C(202)	-0.1149(3)	0.2816(5)	-0.0204(9)	48(4)	93(6)	94(6)	-24(4)	-13(4)	47(5)
C(103)	-0.2558(3)	-0.0249(4)	0.2308(7)	30(3)	43(4)	51(4)	-9(3)	3(3)	17(3)
C(104)	-0.2867(3)	0.0557(4)	0.2680(7)	30(3)	47(4)	42(4)	-6(3)	11(3)	7(3)
C(105)	-0.3262(2)	0.0851(4)	0.1262(6)	30(3)	34(3)	45(4)	1(3)	3(3)	3(3)
C(106)	-0.3202(2)	0.0214(4)	0.0015(7)	28(3)	41(4)	44(4)	-9(3)	-1(3)	1(3)
C(107)	-0.2756(3)	-0.0476(4)	0.0668(7)	36(3)	31(3)	54(4)	-5(3)	5(3)	5(3)
C(113)	-0.2132(3)	-0.0839(4)	0.3532(8)	58(4)	62(5)	81(5)	-4(4)	-6(4)	36(4)
C(114)	-0.2822(3)	0.0992(5)	0.4316(7)	68(5)	81(5)	46(4)	-16(4)	18(3)	-9(4)
C(115)	-0.3731(3)	0.1625(4)	0.1167(8)	35(4)	58(4)	83(5)	15(3)	12(3)	1(4)
C(116)	-0.3590(3)	0.0216(5)	-0.1637(7)	52(4)	71(5)	51(4)	-9(4)	-9(3)	-5(4)
C(117)	-0.2577(3)	-0.1316(4)	-0.0156(8)	59(4)	40(4)	92(5)	-6(3)	15(4)	-11(4)
C(203)	-0.0269(3)	0.3343(4)	0.2534(8)	37(3)	41(4)	65(5)	0(3)	2(3)	-3(4)
C(204)	0.0126(3)	0.3008(5)	0.1448(7)	38(4)	64(5)	50(4)	-22(3)	7(3)	1(4)
C(205)	0.0354(3)	0.2140(5)	0.1980(10)	26(3)	52(4)	99(6)	0(3)	2(4)	-23(4)
C(206)	0.0105(3)	0.1963(4)	0.3420(9)	41(4)	49(5)	78(5)	-13(3)	-26(4)	17(4)
C(207)	-0.0275(3)	0.2702(5)	0.3741(7)	37(4)	71(5)	41(4)	-23(4)	2(3)	-2(4)
C(213)	-0.0569(3)	0.4275(4)	0.2488(11)	68(5)	44(5)	174(9)	4(4)	10(5)	-20(5)
C(214)	0.0311(4)	0.3524(6)	0.0012(9)	93(6)	129(7)	73(5)	-64(6)	17(5)	17(5)
C(215)	0.0834(3)	0.1587(6)	0.1262(12)	41(5)	136(8)	215(11)	16(5)	2(6)	-98(8)

C(216)	0.0252(4)	0.1133(5)	0.4486(11)	114(7)	83(6)	147(8)	-30(5)	-77(6)	65(6)
C(217)	-0.0587(3)	0.2813(6)	0.5237(8)	70(5)	190(9)	58(5)	-49(6)	12(4)	-30(6)
Ce(1)	-0.2929(0)	0.0180(0)	0.1386(0)	0(0)					
Ce(2)	0.0041(0)	0.2631(0)	0.2624(0)	0(0)					
H(113)	-0.1956(3)	-0.1415(4)	0.2925(8)	144(8)					
H(113)	-0.2410(3)	-0.1080(4)	0.4430(8)	144(8)					
H(113)	-0.1730(3)	-0.0441(4)	0.4103(8)	144(8)					
H(114)	-0.3111(3)	0.1603(5)	0.4234(7)	144(8)					
H(114)	-0.2326(3)	0.1163(5)	0.4747(7)	144(8)					
H(114)	-0.2995(3)	0.0521(5)	0.5140(7)	144(8)					
H(115)	-0.3967(3)	0.1699(4)	-0.0057(8)	144(8)					
H(115)	-0.3478(3)	0.2246(4)	0.1546(8)	144(8)					
H(115)	-0.4086(3)	0.1488(4)	0.1943(8)	144(8)					
H(116)	-0.3441(3)	-0.0345(5)	-0.2327(7)	144(8)					
H(116)	-0.3515(3)	0.0850(5)	-0.2233(7)	144(8)					
H(116)	-0.4094(3)	0.0143(5)	-0.1538(7)	144(8)					
H(117)	-0.2798(3)	-0.1303(4)	-0.1399(8)	144(8)					
H(117)	-0.2743(3)	-0.1907(4)	0.0429(8)	144(8)					
H(117)	-0.2061(3)	-0.1347(4)	-0.0094(8)	144(8)					
H(213)	-0.0488(3)	0.4621(4)	0.1404(11)	178(10)					
H(213)	-0.0354(3)	0.4661(4)	0.3522(11)	178(10)					
H(213)	-0.1080(3)	0.4210(4)	0.2505(11)	178(10)					
H(214)	0.0617(4)	0.3100(6)	-0.0604(9)	178(10)					
H(214)	0.0565(4)	0.4139(6)	0.0423(9)	178(10)					
H(214)	-0.0119(4)	0.3697(6)	-0.0803(9)	178(10)					
H(215)	0.0918(3)	0.0953(6)	0.1912(12)	178(10)					
H(215)	0.1280(3)	0.1961(6)	0.1336(12)	178(10)					
H(215)	0.0652(3)	0.1446(6)	0.0018(12)	178(10)					
H(216)	0.0557(4)	0.0672(5)	0.3940(11)	178(10)					
H(216)	-0.0191(4)	0.0792(5)	0.4629(11)	178(10)					
H(216)	0.0496(4)	0.1344(5)	0.5649(11)	178(10)					
H(217)	-0.0852(3)	0.3446(6)	0.5169(8)	178(10)					
H(217)	-0.0220(3)	0.2822(6)	0.6281(8)	178(10)					
H(217)	-0.0912(3)	0.2252(6)	0.5328(8)	178(10)					

Dominierendes Strukturmerkmal ist der S₂-Brückenligand (Fig. 1), der in η²:η²-Koordination nahezu äquidistant an die beiden Metallzentren fixiert ist und mit dem CrCr-Vektor einen Winkel von 87.5° einschliesst. Eine bindende Wechselwirkung zwischen den beiden Metallatomen ist aufgrund des grossen Abstandes (377 pm) ausser Reichweite. Bindende Abstände zwischen diesen Metallen sind in metallorganischen Verbindungen stets kleiner als ca. 330 ppm [24–28]. Die beiden CrS₂-

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSPARAMETER DES μ-DISULFIDO-KOMPLEXES 4

<i>A. Bindungslängen (pm)</i>			
Cr(1)–Cr(2)	377.4(0)	S(1)–S(2)	199.5(2)
Cr(1)–S(1)	241.3(2)	Cr(2)–S(1)	239.1(2)
Cr(1)–S(2)	238.6(2)	Cr(2)–S(2)	238.9(2)
Cr(1)–C(101)	183.2(6)	Cr(2)–C(201)	181.4(8)
Cr(1)–C(102)	182.2(6)	Cr(2)–C(202)	181.5(7)
Cr(1)–C(103)	225.1(5)	Cr(2)–C(203)	217.9(6)
Cr(1)–C(104)	225.1(5)	Cr(2)–C(204)	216.2(5)
Cr(1)–C(105)	218.0(5)	Cr(2)–C(205)	219.9(6)
Cr(1)–C(106)	215.5(5)	Cr(2)–C(206)	224.7(6)
Cr(1)–C(107)	220.3(5)	Cr(2)–C(207)	223.8(6)
<i>B. Bindungswinkel (grad)</i>			
Cr(1)–S(1)–Cr(2)	103.5(1)	Cr(1)–S(2)–Cr(2)	104.4(1)
S(1)–Cr(1)–S(2)	49.1(1)	S(1)–Cr(2)–S(2)	49.3(1)
Cr(1)–C(101)–O(11)	174.7(5)	Cr(2)–C(201)–O(21)	176.4(6)
Cr(1)–C(102)–O(12)	176.3(5)	Cr(2)–C(202)–O(22)	175.7(6)
<i>C. Torsionswinkel (grad)</i>			
C(101)–Cr(1)–Cr(2)–C(201)		– 85.8	
C(101)–Cr(1)–Cr(2)–C(201)		– 4.4	
C(101)–Cr(1)–Cr(2)–S(1)		– 178.9	
C(101)–Cr(1)–Cr(2)–S(2)		96	
C(102)–Cr(1)–Cr(2)–C(201)		– 6.4	
C(102)–Cr(1)–Cr(2)–C(202)		75.0	
C(102)–Cr(1)–Cr(2)–S(1)		– 99.6	
C(102)–Cr(1)–Cr(2)–S(2)		175.4	
<i>D. Ebenen und Diederwinkel (grad)</i>			
<i>Ebene A: C(103–107)</i>			
<i>Ebene B: C(203–207)</i>			
<i>Ebene C: Cr(1), S(1), Cr(2)</i>			
<i>Ebene D: Cr(1), S(2), Cr(2)</i>			
<i>Ebene E: C(101), C(102), S(1), S(2)</i>			
<i>Ebene F: C(202), C(202), S(1), S(2)</i>			
<i>Diederwinkel: A/B</i>		133.0	
A/C		75.0	
A/D		73.6	
A/E		9.8	
B/C		71.5	
B/D		77.5	
B/F		9.9	

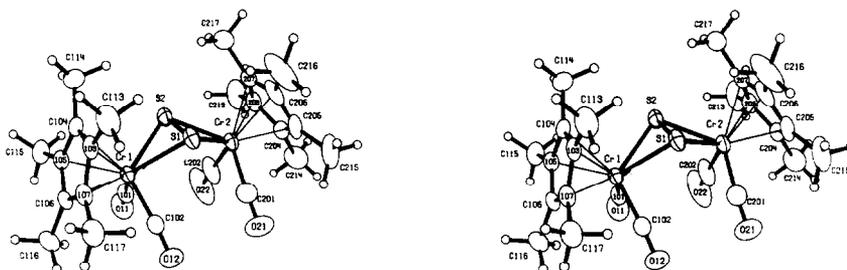


Fig. 1. Molekülstruktur des $\eta^2:\eta^2$ -Disulfido-Komplexes **4** im Kristall (Stereodarstellung).

Teilstrukturen sind entlang der Schwefel–Schwefel-Bindung gegeneinander zu 120° gefaltet, woraus eine schmetterlingsartige Gerüstgeometrie resultiert. Die S_2 -Brücke fungiert wie jene im Komplex $(\eta^5-C_5Me_5)_2Cr_2S_5$ (Me = CH₃; [29]) formal als 6-Elektronen-Ligand und verhilft auf diese Weise den beiden 15-Elektronen-Fragmenten $(\eta^5-C_5Me_5)Cr(CO)_2$ zur Edelgaskonfiguration. Der Schwefel–Schwefel-Abstand beträgt 199.5(2) pm, ist damit erwartungsgemäss länger als im freien S_2 -Molekül (188.2 pm; [30]) und liegt am kurzen Ende des Abstandsbereiches 200–214 pm, der für Komplexe dieser Struktureinheit typisch ist [29–31]. Die Schwefel–Schwefel-Bindung der Verbindung **4** enthält ähnlich wie in den Referenzverbindungen $(\eta^5-C_5H_5)_2Mn_2(CO)_4S_2$ ($d(S-S)$ 200.7 pm; [32]) sowie $[Ru_2(NH_3)_{10}S_2]^{4+}$ ($d(S-S)$ 201.4 pm; [33]) erhebliche π -Bindungsanteile. Die um 240 pm liegenden Chrom–Schwefel-Abstände sind in erster Näherung als Einfachbindungen zu interpretieren [22,29,31]. Die Länge authentischer Dreifachbindungen zwischen Chrom und Schwefel wurde zu ca. 207 pm ermittelt [11,12].

Die beiden zentrisch gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden nehmen bezüglich des CrCr-Vektors *cis*-Positionen ein; dasselbe gilt für die relative Orientierung der beiden $Cr(CO)_2$ -Teilstrukturen.

C. Molekülstruktur des μ -Selenido-Komplexes **7**

Da für den Zweikernkomplex **7** aufgrund seiner Zusammensetzung die besonders interessante Gerüststruktur aus einer linearen Abfolge der Atome Chrom/Selen/Chrom vorauszusagen war und sich damit ein Strukturvergleich mit der literaturbekannten schwefelanalogen Verbindung anbot, führten wir eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durch. Die Verbindung kristallisiert aus n-Hexan/Tetrahydrofuran orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca*. Die Atomkoordinaten sind in Tab. 3 aufgelistet, während Tab. 4 ausgewählte Bindungsabstände und -winkel enthält*.

Ein Blick auf Fig. 2 und 3 zeigt, dass die Molekülstruktur aus zwei chemisch äquivalenten $(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_2$ -Gerüstfragmenten zusammengesetzt ist, die über ein linear koordiniertes Selen-Atom miteinander verknüpft sind. Die Abstände des

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51023, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

TABELLE 3
 ATOMKOORDINATEN DES μ -SELENIDO-KOMPLEXES 7

Atom	x/a	y/b	z/c
Se	0.5688(0)	0.3495(0)	0.1180(0)
Cr(1)	0.4627(0)	0.2884(0)	0.0374(0)
Cr(2)	0.6710(0)	0.4134(0)	0.2000(0)
O(1)	0.3322(3)	0.1488(3)	0.1299(2)
O(2)	0.2999(3)	0.4662(2)	0.0455(2)
O(3)	0.5183(3)	0.5909(3)	0.2327(2)
O(4)	0.8046(3)	0.5543(3)	0.1116(2)
C(1)	0.3805(4)	0.2044(3)	0.0958(2)
C(2)	0.3615(3)	0.3970(3)	0.0442(2)
C(3)	0.5766(3)	0.5240(3)	0.2195(2)
C(4)	0.7531(3)	0.5004(3)	0.1445(2)
C(11)	0.4065(5)	0.2464(5)	-0.0626(2)
C(12)	0.4850(5)	0.3225(5)	-0.0686(2)
C(13)	0.5815(4)	0.2822(5)	-0.0440(2)
C(14)	0.5606(5)	0.1801(5)	-0.0230(2)
C(15)	0.4523(5)	0.1589(4)	-0.0347(2)
C(21)	0.7788(4)	0.4239(4)	0.2865(2)
C(22)	0.6805(4)	0.3860(4)	0.3086(2)
C(23)	0.6600(5)	0.2922(4)	0.2780(3)
C(24)	0.7492(5)	0.2694(4)	0.2364(3)
C(25)	0.8226(4)	0.3569(5)	0.2195(3)

substituentenfreien Brückenliganden zu den beiden Metallzentren sind innerhalb der Signifikanzgrenze identisch (Tab. 4) und entsprechen mit einem Mittelwert von 220.8 pm qualitativ den Erwartungen, die man an Mehrfachbindungen zwischen diesen Atomen stellt. Waren im Einklang mit der Edelgasregel bereits beim schwe-

TABELLE 4
 AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN UND -WINKEL DES μ -SELENIDO-KOMPLEXES 7

<i>Bindungslängen (pm)</i>			
Cr(1)–Se	220.6(1)	Cr(1)–C(11)	219.6(4)
Cr(2)–Se	221.1(1)	Cr(1)–C(12)	219.6(4)
Cr(1)–C(1)	187.7(8)	Cr(1)–C(13)	220.3(4)
Cr(1)–C(2)	185.7(9)	Cr(1)–C(14)	220.7(5)
Cr(2)–C(3)	186.1(8)	Cr(2)–C(15)	220.3(5)
Cr(2)–C(4)	185.1(8)	Cr(2)–C(21)	219.8(4)
C(1)–O(1)	113.9(11)	Cr(2)–C(22)	221.0(4)
C(2)–O(2)	116.4(11)	Cr(2)–C(23)	221.4(4)
C(3)–O(3)	113.8(11)	Cr(2)–C(24)	220.4(4)
C(4)–O(4)	114.9(11)	Cr(2)–C(25)	219.4(4)
<i>Bindungswinkel (grad)</i>			
Cr(1)–Se–Cr(2)	178.3(1)	O(1)–C(1)–Cr(1)	176.4(8)
C(1)–Cr(1)–C(2)	91.4(4)	O(2)–C(2)–Cr(1)	177.3(7)
C(1)–Cr(1)–Se	93.7(3)	O(3)–C(3)–Cr(2)	178.5(7)
C(2)–Cr(1)–Se	94.2(2)	O(4)–C(4)–Cr(2)	178.0(7)
C(3)–Cr(2)–C(4)	90.5(4)		
C(3)–Cr(2)–Se	95.0(2)		
C(4)–Cr(2)–Se	94.5(3)		

felanalogen Komplex gleicher Zusammensetzung die zu ca. 207 pm ermittelten Chrom–Schwefel-Abstände als Dreifachbindungen interpretiert worden [11,19], so fügen sich die um annähernd 14 pm längeren Chrom–Selen-Bindungen des Komplexes 7 gut in dieses Bild ein, zumal nach Pauling der 1° -Kovalenzradius von Selen um 13 pm grösser ist als jener von Schwefel [34]. Der kovalente Dreifachbindungsradius von Selen ist zwar bisher nicht bekannt, doch dürfte er einer Trendschätzung zufolge bei etwa 97 pm liegen [34]. Dreifachbindungslängen zwischen Chrom und Selen lassen sich in grober Näherung zu 210–220 pm abschätzen (vgl. [27,28]); für Chrom–Selen-Einfachbindungen erwartet man bei Berücksichtigung der für den Tellur-Komplex $(\mu\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ gefundenen Abstandsdaten ($d(\text{Cr}\text{-Te})$ 280.6 pm; [20]) Werte im Bereich um 260 pm, da sich die Einfachbindungs-Kovalenzradien von Selen und Tellur um ca. 20 pm unterscheiden [34]. Damit sind die colinearen und auch aus bindungstheoretischen Gründen vorauszusagenden kumulierten Chrom–Selen-Dreifachbindungen im Komplex 7 um etwa 40 pm kürzer als Einfachbindungen und stellen die bisher kürzesten Metall–Selen-Abstände dar. Im Arylselenido–Chrom-Komplex $(\text{FC}_6\text{H}_4\text{Se})\text{Cr}(\text{CO})_4[\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ war ein CrSe-Abstand von 256.2(2) pm ermittelt worden, der typisch für eine Einfachbindung zu sein scheint [35] und die oben gemachte Trendschätzung stützt.

Wenngleich sich die Chrom–Selen-Bindungslängen in 7 jenen des analogen Sulfido-Komplexes $(\mu\text{-S})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ trendmässig anschliessen, ist für reine CrSe-Dreifachbindungen ein noch kürzerer Abstand als der gefundene zu erwarten: Der kovalente Dreifachbindungsradius von Chrom resultiert aus den $\text{Cr}\equiv\text{Cr}$ -Abständen in den Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; [27,28]) und den $\text{Cr}\equiv\text{C}$ -Abständen in Carbin-Komplexen [36] übereinstimmend zu ca. 110 pm. Nimmt man nun für Selen einen 3° -Radius von 97 pm an, so würde sich eine $\text{Cr}\equiv\text{Se}$ -Drei-

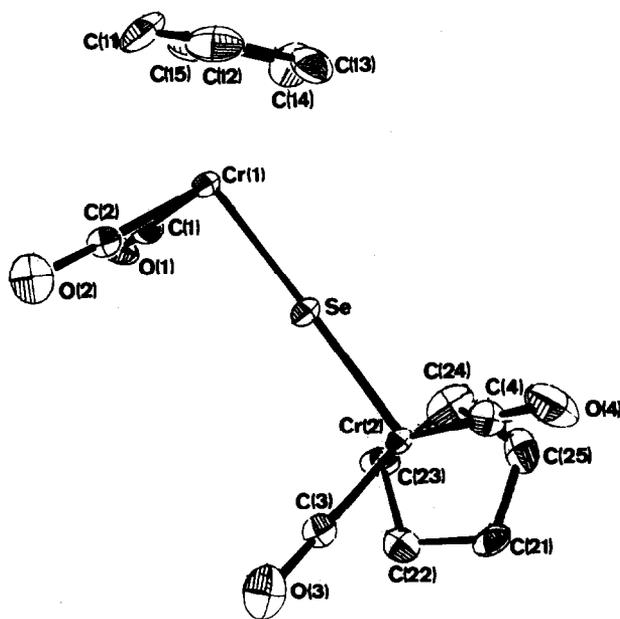


Fig. 2. Molekülstruktur des μ -Selenido-Komplexes 7 im Kristall (ohne Wasserstoffatome).

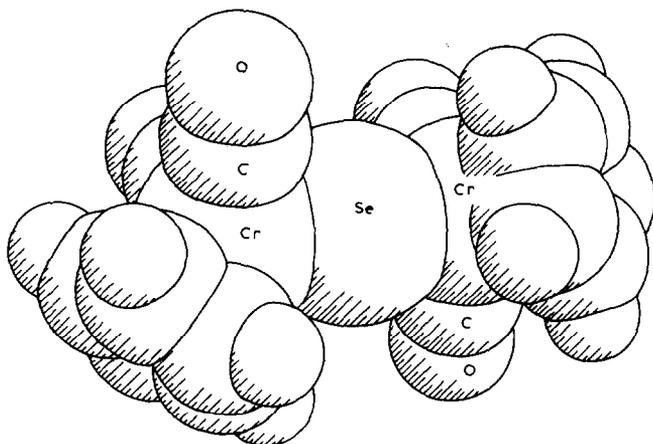


Fig. 3. Kalottenmodell des μ -Selenido-Komplexes 7 (vgl. Fig. 2). Eine Projektion des Moleküls entlang des colinearen CrSeCr-Bindungssystems ergibt die anticlinale Konformationen G von Fig. 5.

fachbindungslänge um 207 pm ergeben. Aus dem Vergleich mit den experimentell ermittelten CrS- und CrSe-Abständen in den Komplexen vom Typ D darf daher der vorsichtige Schluss gezogen werden, dass es sich hierbei nicht um die kürzest möglichen Bindungsabstände zwischen diesen Elementen handelt.

Einen Kommentar verdienen sowohl die Gerüstgeometrie der einkernigen Strukturfragmente $(\eta^5\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2$ als auch die Molekülkonformation. Die beiden $(\eta^5\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2$ -Einheiten sind chemisch äquivalent und unter Berücksichtigung des die vierte Koordinationsstelle besetzenden Selen-Atoms als Pseudotetraeder aufzufassen. Dabei weichen die zu $93 \pm 2^\circ$ ermittelten Interligandwinkel des basalen Ligandsatzes (CO, CO, Se) kaum voneinander ab. Jede Molekülhälfte erinnert somit

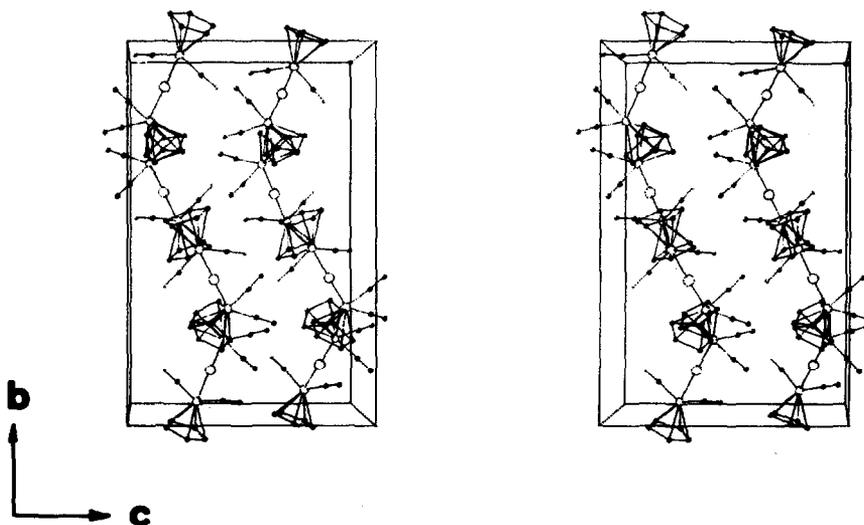


Fig. 4. Stereodarstellung einer Elementarzelle des μ -Selenido-Komplexes 7.

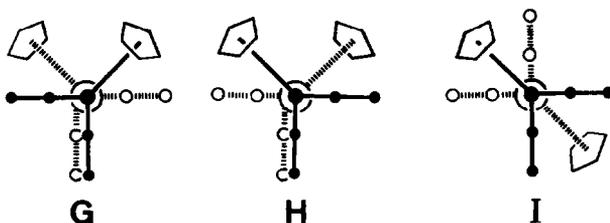


Fig. 5. Projektion möglicher Konformationen des Moleküls $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ (7) entlang des kumulierten $\text{Cr}\equiv\text{Se}\equiv\text{Cr}$ -Bindungssystems. Experimentell werden nur die Konformationen G und H gefunden.

TABELLE 5

EINIGE EBENEN MIT INTERPLANARWINKELN (grad) DES μ -SELENIDO-KOMPLEXES 7^a

Ebene	A	B	C	D	E
A: C(11–15)					
B: C(21–25)	64.7				
C: O(1), C(1), Cr(1), Se	123.3	58.6			
D: O(3), C(3), Cr(2), Se	120.6	123.8	91.4		
E: O(4), C(4), Cr(2), Se	121.8	57.2	1.9	91.4	
F: O(2), C(2), Cr(1), Se	124.2	121.1	86.4	5.0	86.5

^a Die Fünfringe sind "perfekt" eben; maximale Abweichung 0.02 pm. Man beachte die Interplanarwinkel der Ebenenpaare D/F (5.0°) und C/E (1.9°) bzw. E/F (86.5°) und C/D (91.4°), welche nahezu ideal eine anticlinale Molekülformation beschreiben (vgl. Fig. 5).

an die isoelektronische Spezies $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$, in der die Nitrosyl-Gruppe als 3-Elektronenligand fungiert und sich diesbezüglich ebenso verhält wie die Selenbrücke im Komplex 7. Die konformative Einstellung der beiden $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2$ -Fragmente führt zu den anticlinalen Konformationen G und H wie wir sie auch im analogen Germanium-Mangan-Komplex $(\mu\text{-Ge})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ beobachtet hatten [9]. Dies bedeutet, dass zwei an unterschiedliche Chromatome gebundene CO-Gruppen auf Deckung stehen und die verbleibenden beiden CO-Liganden bezüglich der CrSeCr-Projektionsachsen *anti*-Positionen einnehmen (Fig. 5). Diese Anordnung führt zwangsläufig dazu, dass die beiden zentrisch gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden einen Winkel von 64.7° einschließen (Tab. 5). Die antiperiplanare Konformation I tritt nicht auf (vgl. Fig. 4).

Schlussfolgerung

Während für die Einführung von Monoschwefel- und Dischwefel-Brücken in Organochrom-Komplexe Trithiazyltrichlorid eine geeignete Startsubstanz ist, lassen sich Monoselen- und Diselen-Brücken zielgerichtet mit elementarem Selen, Natriumselenit/Salzsäure oder Diselendichlorid erreichen; dabei erscheint die Selen-Insertion in labile, zur homolytischen Dissoziation neigenden Metall-Metall-Einfachbindungen als besonders bequeme Methode, die lediglich eine exakte Dosierung des Elementliganden erfordert. Während an den kumulierten $\text{Cr}\equiv\text{S}\equiv\text{Cr}$ -Bindungen der Komplexe $(\mu\text{-S})[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ (R = H, CH₃) Diazoalkane als potentielle Alkylden-Übertragungssubstanzen nicht angreifen, reagieren die formel-

und strukturanalogen μ -Selenido-Komplexe mit diesen Reagenzien übersichtlich und ergeben dabei Selenoformaldehyd- bzw. Selenoketon-Derivate. Trotz unterschiedlicher Konstitution ist den Disulfido- und Diselenido-Komplexen **2** bzw. **8** die mit Triphenylphosphan glatt verlaufende und zu den Monochalkogen-Derivaten **3** bzw. **7** führende Extrusion eines Schwefel- bzw. Selen-Atoms gemeinsam. Auch in Gegenwart von Diazoalkanen werden die Komplexe **2** und **8** unter formaler Eliminierung eines Chalkogenatoms in die Thio- und Selenoformaldehyd-Derivate **5** bzw. **9a,b** umgewandelt.

Der Aufbau der verbrückten Strukturen von **9a** und **9b** mithilfe von Diazoalkanen stellt das erste Beispiel einer Alkyliden-Addition an eine Dreifachbindung zwischen einem Übergangsmetall und einem Hauptgruppenelement dar.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt (absolutierte und stickstoffgesättigte Lösungsmittel; Schlenkrohr-Technik). Die Synthese der Komplexsalze **6a** und **1** erfolgte durch Umsetzung von Hexacarbonylchrom mit Natriumcyclopentadienid in siedendem Diethylenglykoldimethylether [37,38] bzw. mit Kaliumpentamethylcyclopentadienid in siedendem Tetrahydrofuran [20]. Natriumselenit, Na_2SeO_3 (99%), war ein Präparat der Firma Aldrich (Art.-Nr. 21.448-4), Se_2Cl_2 (99%) eines der Fa. Alfa Chemicals (Art.-Nr. 68132) und Selen (schwarz gepulvert) ein Produkt der Fa. Merck AG (Art.-Nr. 7714). Bei der säulenchromatographischen Reinigung der Produkte wurde als stationäre Phase stickstoffgesättigtes Kieselgel 60 verwendet (Merck, Art.-Nr. 7734). Bei der Tieftemperatur-Säulenchromatographie wurde die Säule an einen Umwälzkryostaten angeschlossen (z.B. HAAKE F-3 oder LAUDA UK 75-DL). Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in offenen Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

1. [$\mu(\eta^1 : \eta^2)$ -Disulfido][pentacarbonylbis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)dichrom] (**2**) und (μ -Sulfido)bisdicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)chrom] (**3**)

Alle nachfolgenden Arbeitsoperationen sind unter Lichtausschluss durchzuführen. Zu einer Lösung von 3.10 g (10.0 mmol) $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**1**) in 50 ml THF wird bei -78°C unter magnetischem Rühren langsam eine Lösung von 488 mg (2.0 mmol) $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ [39] in 10 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Unter Gasentwicklung setzt eine Dunkelfärbung der Reaktionslösung ein. Man rührt noch 1 h bei -78°C und erwärmt dann langsam auf 0°C . Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum verbleibende dunkle, ölige Rückstand wird mit insgesamt 50 ml THF über eine wassergekühlte Fritte, die etwa 8 cm mit Kieselgel (Akt. II-III)/Toluol beschickt ist, filtriert. Das so erhaltene Rohprodukt wird anschliessend bei -30°C an Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan (Säule 1.5×50 cm) chromatographiert. Man trägt in möglichst wenig n-Hexan/Toluol (1/1) auf und eluiert mit n-Hexan/Toluol (2/1) eine rotbraune Zone, die aus ($\mu\text{-S}$)[($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{Cr}(\text{CO})_2$] $_2$ (**3**) und dem Thionitrosylkomplex ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NS}$ besteht. Mit n-Hexan/Toluol (1/1) folgen noch eine dunkelgrüne und eine dunkelrote Zone zweier nicht identifizierbarer Nebenprodukte. Reines Toluol als Laufmittel liefert schliesslich den Disulfido-Komplex **2** als eine dunkelrote Zone. Der nach Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum verbleibende braune Rückstand wird aus n-Hexan/THF

(6/1) umkristallisiert. Man erhält 860 mg der Verbindung **2** als braunes Pulver (30%). Zers. > 100°C; kein Schmelzen bis 220°C. Mit roter Farbe in allen polaren, organischen Solventien löslich. Mässig löslich in Toluol und Diethylether. Schwerlöslich in n-Hexan. Die Lösungen sind licht-, luft- und wärmeempfindlich.

Elementaranalyse: Gef.: C, 51.54; H, 5.31; Cr, 17.0; S, 10.7. $C_{25}H_{30}Cr_2O_5S_2$ (578.6) ber.: C, 51.89; H, 5.22; Cr, 17.9; S, 11.0%. Molmasse 578 (FD-MS; aus Toluol; bzgl. ^{52}Cr , ^{32}S). IR ($\nu(CO)$ in cm^{-1}): 2010st, 1952sst, 1920sst, 1910st, 1840st [KBr]; 2020m, 1962sst, 1936sst (Sch), 1850m [THF]. 1H -NMR (270 MHz, 25°C, $CDCl_3$): $\delta(CH_3)$ 1.77 [s,15H], 1.59 [s,15H].

Aus der bei der Säulenchromatographie gewonnenen Mischfraktion wird nach Abziehen des Lösungsmittels der Thionitrosylkomplex bei 45–50°C im Ölpumpenvakuum ($P < 1$ Torr) absublimiert. Es scheiden sich dabei 290 mg (10%) dunkelrote Kristalle von $(\eta^5-C_5Me_5)Cr(CO)_2NS$ ab. Fp. 64–65°C. Mit dunkelroter Farbe in allen organischen Solventien löslich. Die Lösungen sind luftempfindlich. IR ($\nu(CO)$ in cm^{-1}): 2000sst, 1942sst [KBr]; 2005st, 1950st [n-Hexan]. IR ($\nu(NS)$ in cm^{-1}): 1150st [KBr]. Molmasse 289 (EI-MS; bzgl. ^{52}Cr , ^{32}S).

Der nach der Sublimation verbleibende Rückstand wird mit wenig Toluol auf eine mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan beschickte, wassergekühlte Säule (1.5 × 25 cm) aufgetragen. Mit n-Hexan/Toluol (2 + 1 Vol.-Teile) wird eine olivfarbene Zone eluiert. Der nach Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum verbleibende grüne Rückstand wird aus n-Hexan/Diethylether (4 + 1 Vol.-Teile) umkristallisiert. Man erhält 460 mg (18%) dunkelgrüne, luftstabile Kristalle von **3**. Zers. > 135°C, kein Schmelzen bis 200°C. Löslich in allen organischen Solventien mit olivgrüner bis brauner Farbe. Verdünnte Lösungen sind gelb.

Elementaranalyse: Gef.: C, 55.47; H, 5.86; Cr, 20.0; S, 6.4. $C_{24}H_{30}Cr_2O_4S$ (518.5) ber.: C, 55.59; H, 5.82; Cr, 20.05; S, 6.17%. Molmasse 518 (EI-MS; bzgl. ^{52}Cr , ^{32}S). IR ($\nu(CO)$ in cm^{-1}): 1970st, 1925sst, 1884sst (Sch) [KBr]; 1976st, 1932sst, 1902st, 1892st [THF]. 1H -NMR (270 MHz; 25°C, $CDCl_3$): $\delta(CH_3)$ 1.74 [s].

2. (μ -Disulfido)bis[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)chrom] (**4**)

Eine Lösung von 578 mg (1.0 mmol) $(\eta^5-C_5Me_5)_2Cr_2(CO)_5S_2$ (**2**) in 100 ml THF wird bei –25°C in einer Tauchlampenapparatur mit Innen- und Aussenkühlung 6 min photolytisiert. Unter sofortiger CO-Entwicklung verfärbt sich die anfangs rote Lösung nach dunkelbraun. Der nach Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum verbleibende Rückstand wird an Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan bei –20°C chromatographiert (Säule 1.2 × 35 cm). Der Rückstand wird in wenig n-Hexan/Toluol (2/1) aufgegeben. Man eluiert mit einem Laufmittelgemisch aus n-Hexan/Toluol (2/1) zunächst eine kleine Menge von $(\mu-S)[(\eta^5-C_5Me_5)Cr(CO)_2]_2$ (**3**) als olivfarbene bis gelbe Zone. Mit Toluol/n-Hexan (1/1) folgt das Produkt **4** als schwarze Zone. Mit reinem Toluol gewinnt man in einer roten Zone noch ca. 70 mg der Ausgangsverbindung **2** zurück. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird die Verbindung **4** aus n-Hexan/Diethylether (2/1) umkristallisiert. Man erhält 180 mg schwarze, kurzzeitig luftstabile Nadeln (39% bzgl. umgesetztes Edukt); Zers. > 100°C (kein definierter Schmelzpunkt bis 220°C). Gut löslich in allen polaren Lösungsmitteln und mässig löslich in n-Hexan. Die Lösungen zersetzen sich allmählich unter der Einwirkung von Licht und Wärme.

Elementaranalyse: Gef.: C, 52.12; H, 5.47; Cr, 18.0; S, 11.5. $C_{24}H_{30}Cr_2O_4S_2$ (550.6) ber.: C, 52.35; H, 5.49; Cr, 18.8; S, 11.6%. Molmasse 550 (FD-MS, aus

Toluol; bzgl. ^{52}Cr , ^{32}S). IR ($\nu(\text{CO})$ in cm^{-1}): 1962sst, 1882sst [KBr]; 1962sst, 1890sst [THF]. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, 25°C , CDCl_3): $\delta(\text{CH}_3)$ 1.72 [s].

3. Thermolyse der Dischwefel-Komplexe 2 und 4

(A) Alle nachfolgenden Arbeiten müssen unter Lichtausschluss durchgeführt werden. Eine Lösung von 100 mg (0.17 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_5\text{S}_2$ (2) in 10 ml THF wird 15 min unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der Rückstand wird als Suspension in n-Hexan auf eine mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan beschickte, wassergekühlte Säule (1.2×15 cm) aufgetragen. Mit Toluol/n-Hexan (1 + 1 Vol.-Teile) wird die Verbindung 3 als olivfarbene bis gelbe Zone eluiert. Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus n-Hexan/Diethylether (4 + 1 Vol.-Teile) liefern 40 mg (45%) dunkelgrüne Kristalle von $(\mu\text{-S})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ (3).

(B) 100 mg (0.18 mmol) von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_4\text{S}_2$ (4) werden wie bei (A) angegeben behandelt. Man erhält 40 mg (43%) $(\mu\text{-S})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ (3).

4. Umsetzung des Komplexes 2 mit Triphenylphosphan

Eine Lösung von 200 mg (0.35 mmol) des Disulfido-Komplexes 2 in 10 ml THF wird bei -78°C unter Lichtausschluss mit 100 mg (0.38 mmol) Triphenylphosphan versetzt. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der Rückstand wird an einer mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan gefüllten, wassergekühlten Säule (1.2×35 cm) chromatographiert. Spülen der Säule mit n-Hexan entfernt zunächst eine kleine Menge eines äusserst luftempfindlichen, nicht näher charakterisierten Nebenprodukts als gelbe Zone. Mit n-Hexan/Toluol (2 + 1 Vol.-Teile) folgt eine olivfarbene bis gelbe Zone der μ -Sulfido-Verbindung 3. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation des Rückstandes aus n-Hexan/Diethylether (4 + 1 Vol.-Teile) erhält man 180 mg (99%) dunkelgrüne Kristalle von $(\mu\text{-S})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ (3). Die Verbindung wurde durch Vergleich der IR- und Massenspektren sowie des Schmelzpunktes mit den Daten einer authentischen Probe charakterisiert.

5. Umsetzung des Komplexes 2 mit Diazomethan

Eine Lösung von 600 mg (1.03 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_5\text{S}_2$ (2) wird unter Lichtausschluss bei 0°C mit 20 ml einer ca. 1 M etherischen Diazomethan-Lösung (grosser Überschuss) versetzt. Nach 6–7 h bei 0°C lässt man langsam auf Raumtemperatur kommen und entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum. Der dunkle Rückstand wird an einer mit Kieselgel (Akt. I)/n-Hexan beschickten, wassergekühlten Säule (1.2×35 cm) chromatographiert. Man trägt mit möglichst wenig n-Hexan/Toluol (1 + 1 Vol.-Teile) auf und spült die Säule zunächst mit n-Hexan/Toluol (5 + 1 Vol.-Teile) um eine kleine Menge von $(\mu\text{-S})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ (3) als gelbe, lange Zone zu entfernen. Der Thioformaldehyd-Komplex 5 wird anschliessend mit n-Hexan/Toluol (2 + 1 Vol.-Teile) in Form einer dunkelroten Zone eluiert. Mit dem gleichen Laufmittelgemisch folgt noch eine dunkelgraue Zone von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_4\text{S}_2$ (4); Ausb. 180 mg (38% bzgl. umges. Edukt). Mit reinem Toluol werden noch 100 mg unverbrauchtes Edukt als dunkelrote Zone eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird die Verbindung 5 aus n-Hexan/Diethylether (3 + 1 Vol.-Teile) umkristallisiert. Man erhält 250 mg

goldbraun glänzende, feinkristalline, kurzzeitig luftstabile Blättchen (53% bzgl. umges. Edukt). Zers. ab 105°C; kein definierter Schmelzpunkt bis 200°C. Mit roter Farbe in allen organischen Solventien löslich.

Elementaranalyse: Gef.: C, 56.60; H, 6.00; Cr, 19.1; S, 5.9. $C_{25}H_{32}Cr_2O_4S$ (532.6) ber.: C, 56.38; H, 6.05; Cr, 19.5 S, 6.0%. Molmasse 532 (FD-MS, aus Toluol; bzgl. $^{52}Cr, ^{32}S$). IR ($\nu(CO)$ in cm^{-1}): 1933m, 1895sst, 1852st, 1818m [KBr]; 1952st, 1938m, 1903sst, 1862st [THF]. 1H -NMR (270 MHz, 25°C, C_6D_6): *Isomer A*: $\delta(CH_3)$ 1.60 [s, 15H], 1.59 [s, 15H]; $\delta(CH_2)$ 3.21 [d,1H], 1.70 [d,1H] (*AX*-System, $^2J(H,H)$ 2.2 Hz); *Isomer B*: $\delta(CH_3)$ 1.65 [s,15H], 1.45 [s,15H]; $\delta(CH_2)$ 2.14 [d,1H], 1.70 [d,1H] (*AX*-System, $^2J(H,H)$ 1.5 Hz); Isomerenverhältnis A : B: 68/32.

6. (μ -Selenido)bis[(η^5 -cyclopentadienyl)dicarbonylchrom] (7)

Variante A. Eine Lösung von 2.24 g (10.0 mmol) **6a** in 30 ml THF wird mit 950 mg (5.5 mmol) Na_2SeO_3 versetzt. Bei 0°C werden langsam 1.7 ml (12 mmol) N_2 -gesättigte konz. Salzsäure (ca. 7 M) zugetropft. Unter Gasentwicklung färbt sich die Lösung dunkelbraun. Man rührt noch 30 min bei gleicher Temperatur und entfernt dann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum. Der dunkle, ölige Rückstand wird zunächst mit THF über eine mit Kieselgel (Akt. II-III)/Toluol belegte kurze Fritte filtriert. Der nach Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum verbleibende Rückstand wird an einer mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan beschickten, wassergekühlten Säule (1.5 × 50 cm) chromatographiert. Der μ -Selenido-Komplex **7** wird mit n-Hexan/Toluol (2 + 1 Vol.-Teile) als dunkelrote Zone eluiert, die nach Abziehen des Lösungsmittels aus n-Hexan/Diethylether (1 + 1 Vol.-Teile) umkristallisiert wird. Fraktionierte Kristallisation liefert zwei verschiedene Kristallformen, die unterschiedliche Festkörper-Infrarotspektren aufweisen: *Kristallform I*: bei Raumtemperatur dunkelrotbraune, luftstabile Kristalle (Fp. 110°C); *Kristallform II*: bei -35°C dunkelbraune, luftstabile Blättchen (Zers. ab 100°C). Die Gesamtausbeute beträgt 1.10 g (52%). Die Verbindung ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien mit dunkelroter Farbe löslich.

Elementaranalyse: Gef.: C, 39.49; H, 2.49; Cr, 24.3; Se, 18.5. $C_{14}H_{10}Cr_2O_4Se$ (425.2) ber.: C, 39.54; H, 2.37; Cr, 24.4; Se, 18.5%. Molmasse 426 (EI-MS; bzgl. $^{52}Cr, ^{80}Se$). IR ($\nu(CO)$ in cm^{-1}): *Kristallform I*: 1997st, 1953sst, 1930st, 1917st, 1887sst [KBr]; *Kristallform II*: 1992st, 1952st, 1935st, 1902sst, 1880st [KBr]; 2000m, 1963sst, 1936st, 1928m [n-Hexan]. 1H -NMR (270 MHz, 25°C, $CDCl_3$): $\delta(C_5H_5)$ 4.95 [s].

Variante B. Eine Lösung von 800 mg (2.0 mmol) [(η^5 - C_5H_5) $Cr(CO)_3$]₂ (**6b**) [37] in 20 ml THF wird bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren mit 158 mg (2.0 mmol) pulverisiertem schwarzem Selen versetzt, wobei sich die anfänglich grüne Lösung allmählich dunkelrot färbt. Nach 30 min wird die Lösung mit THF über eine kurze, mit Kieselgel (Akt. II-III)/Toluol beschickte D3-Glasfritte filtriert. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus n-Hexan/THF (10 + 1 Vol.-Teile) umkristallisiert. Man erhält 830 mg (98%) des μ -Selenido-Komplexes **7** als dunkelrotbraune Kristalle.

7. Umsetzung des μ -Selenido-Komplexes **7** mit Diazomethan

Eine Lösung von 0.5 g (1.17 mmol) (μ -Se)[(η^5 - C_5H_5) $Cr(CO)_2$]₂ (**7**) in 15 ml THF wird bei -10°C mit 15 ml ca. 1 M etherischer Diazomethan-Lösung (Überschuss) versetzt. Man rührt noch 4 h bei tiefer Temperatur und lässt dann langsam auf

Raumtemperatur kommen. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende dunkle Rückstand wird an einer mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan beschickten, wassergekühlten Säule (1.5 × 50 cm) chromatographiert. Man trägt mit möglichst wenig n-Hexan/Toluol (1 + 1 Vol.-Teile) auf und eluiert mit n-Hexan/Toluol (2 + 1 Vol.-Teile) zunächst unverbrauchtes Edukt als rote Zone (ca. 50 mg). Der μ -Selenoformaldehyd-Komplex **9a** folgt mit n-Hexan/Toluol (1 + 1 Vol.-Teile) in einer dunkelroten Zone. Man entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum und kristallisiert aus n-Hexan/THF (5 + 1 Vol.-Teile) um. Ausb. 460 mg (98% bzgl. umges. Edukt). Dunkelbraunes, an Luft kurzzeitig haltbares Pulver. Allmähliche Zersetzung bei Temperaturen > 100°C. In allen organischen Solventien mit rotbrauner Farbe löslich.

Elementaranalyse: Gef.: C, 40.85; H, 2.70; Cr, 23.3; Se, 17.8. C₁₅H₁₂Cr₂O₄Se (439.2) ber.: C, 41.02; H, 2.75; Cr, 23.6; Se, 17.9%. Molmasse 440 (EI-MS; bzgl. ⁵²Cr, ⁸⁰Se). IR (ν (CO) in cm⁻¹): 1945st, 1905st, 1860st, 1778m [KBr]; 1963m, 1952s, 1916sst, 1875st, 1840s [THF]; 1980m, 1962m, 1928sst, 1893st, 1851s [n-Hexan]. ¹H-NMR (270 MHz, -40°C, Toluol-*d*₈): *Isomer A*: δ (C₅H₅) 4.11 [s,5H], 4.04 [s,5H]; δ (CH₂) 3.73 [d,1H], 1.73 [d,1H] (*AX*-System, ²*J*(H,H) 1.9 Hz); *Isomer B*: δ (C₅H₅) 4.22 [s,5H], 3.92 [s,5H]; δ (CH₂) 3.15 [d,1H], 2.09 [d,1H] (*AX*-System, ²*J*(H,H) 1.3 Hz); Isomerenverhältnis A/B: 71/29 (-40°C).

8. Umsetzung des μ -Selenido-Komplexes **7** mit 2-Diazopropan

Eine Lösung von 500 mg (1.17 mmol) **7** in 15 ml THF wird bei -20°C mit einem drei- bis vierfachen Überschuss einer etherischen 2-Diazopropanlösung versetzt. Man rührt noch 1 h bei -20°C und lässt dann die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 15 h arbeitet man wie in Arbeitsvorschrift 7. auf. Umkristallisation des Selenoketon-Komplexes **9b** aus n-Hexan/THF (4 + 1 Vol.-Teile) liefert 460 mg (94% bzgl. umges. Edukt) dunkelbraunes, kurzzeitig luftstabiles Pulver, das sich bei Temperaturen über 100°C allmählich zersetzt. Mit rotbrauner Farbe in allen gebräuchlichen organischen Solventien löslich.

Elementaranalyse: Gef.: C, 43.60; H, 3.40; Cr, 22.20; Se, 16.5. C₁₇H₁₆Cr₂O₄Se (467.3) ber.: C, 43.69; H, 3.45; Cr, 22.25; Se, 16.89%. Molmasse 468 (FD-MS, aus Toluol; bzgl. ⁵²Cr, ⁸⁰Se). IR (ν (CO) in cm⁻¹): 1933st, 1883sst, 1854st, 1797m [KBr]; 1952sst, 1912sst, 1874st, 1828s [THF]; 1966m, 1956m, 1923sst, 1898s, 1887m, 1845s [n-Hexan]. ¹H-NMR (270 MHz, -40°C, CDCl₃): *Isomer A*: δ (C₅H₅) 4.91 [s,5H], 4.79 [s,5H]; δ (CH₃) 1.75, 1.10 [2xs, 2x3H]; *Isomer B*: δ (C₅H₅) 4.89 [s,5H], 4.76 [s,5H]; δ (CH₃) 1.94, 1.32 [2xs, 2x3H]; Isomerenverhältnis A/B: 56/44 (-40°C).

9. (μ -Diselenido)bis[(η^5 -cyclopentadienyl)dicarbonylchrom] (**8**)

Variante A. Zu einer Lösung von 1.12 g (5.0 mmol) **6a** in 30 ml THF wird bei -78°C unter magnetischem Rühren langsam eine Lösung von 570 mg (2.5 mmol) Se₂Cl₂ in 10 ml THF zugetropft. Unter Gasentwicklung setzt eine rasche Dunkelfärbung der Reaktionsmischung ein. Nach Beendigung der Zugabe lässt man langsam auf Raumtemperatur kommen und entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum. Der ölige Rückstand wird an einer mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan beschickten wassergekühlten Säule (1.5 × 45 cm) chromatographiert. Der Diselenido-Komplex **8** wird mit Toluol in einer dunkelroten Zone eluiert. Die Umkristallisation aus n-Hexan/THF (4 + 1 Vol.-Teile) liefert 780 mg (62%) dunkelrotbraune, kurzzeitig luftstabile Blättchen von **8**, die bis 250°C keinen defi-

nierten Schmelzpunkt zeigen. Die Lösungen sind etwas lichtempfindlich.

Elementaranalyse: Gef.: C, 33.55; H, 2.12; Cr, 21.0; Se, 30.0. $C_{14}H_{10}Cr_2O_4Se_2$ (504.1) ber.: C, 33.35; H, 1.99; Cr, 20.6; Se, 31.3%. Molmasse 506 (FD-MS, aus Toluol; bzgl. ^{52}Cr , ^{80}Se). IR ($\nu(CO)$ in cm^{-1}): 1962sst, 1920st, 1910st [KBr]; 1977sst, 1940m, 1906st [THF]. 1H -NMR (270 MHz, $25^\circ C$, $CDCl_3$): $\delta(C_5H_5)$ 4.69 [s].

Variante B. Eine Lösung von 800 mg (2.0 mmol) der Verbindung **6b** in 20 ml THF wird bei $0^\circ C$ unter magnetischem Rühren mit 500 mg (Überschuss) schwarzem, pulverisiertem Selen versetzt, wobei die anfänglich grüne Farbe der Lösung allmählich nach rot umschlägt. Nach 30 min wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand an einer mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan beschickten, wassergekühlten Säule (1.5×40 cm) chromatographiert. Mit n-Hexan/Toluol (1 + 1 Vol.-Teile) entfernt man zunächst kleine Mengen eines Nebenproduktes in einer orangebraunen Zone. Mit Toluol folgt der Diselenido-Komplex **8** in Form einer dunkelroten Zone. Die Umkristallisation aus n-Hexan/THF (4/1) liefert 988 mg (98%) dunkelrotbraune Blättchen des Diselenido-Komplexes **8**.

10. Umsetzung des Diselenido-Komplexes **8** mit Diazomethan

Eine Lösung von 500 mg (1.0 mmol) **8** in 10 ml THF wird bei $0^\circ C$ mit 20 ml (Überschuss) einer ca. 1 molaren etherischen Diazomethan-Lösung versetzt. Nach 2 h lässt man die Lösung langsam auf Raumtemperatur kommen und entfernt nach weiteren 3 h die flüchtigen Anteile im Wasserstrahlvakuum. Der Rückstand wird an einer mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan beschickten, wassergekühlten Säule (1.5×50 cm) chromatographiert. Mit Toluol/n-Hexan (1 + 1 Vol.-Teile) eluiert man zunächst ca. 80 mg (μ -Se)[(η^5 - C_5H_5) $Cr(CO)_2$] $_2$ (**7**) als dunkelrote Zone. Der μ, η^2 -Selenoformaldehyd-Komplex **9a** folgt in einer rotbraunen Zone, die nach Abziehen des Lösungsmittels aus n-Hexan/THF (6 + 1 Vol.-Teile) umkristallisiert wird. Man erhält 65 mg (15%) goldbraune, glänzende Blättchen der Verbindung **9a**. Mit Toluol eluiert man noch ca. 100 mg der Ausgangsverbindung **8**.

11. Umsetzung des Diselenido-Komplexes **8** mit Triphenylphosphan

Eine Lösung von 252 mg (0.50 mmol) der Verbindung **8** in 10 ml THF wird bei $-78^\circ C$ unter magnetischem Rühren mit 160 mg (0.6 mmol) Triphenylphosphan versetzt, wobei eine sofortige Farbänderung von rotbraun nach dunkelrot erfolgt. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit n-Hexan/Toluol (2 + 1 Vol.-Teile) über eine mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan belegte Fritte filtriert. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus n-Hexan/THF (10 + 1 Vol.-Teile) umkristallisiert. Man erhält 212 mg (100%) des μ -Selenido-Komplexes **7** als dunkelrotbraune Kristalle.

12. Röntgenstrukturanalyse des μ -Selenido-Komplexes **7**

Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61): a 1220.99, b 1270.14, c 1995.71 pm; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $Z = 8$; $F(000) = 1663.81$; μ 36.85 cm^{-1} ; 5078 gemessene, symmetrieunabhängige Reflexe, 2584 Reflexe nach Datenmittelung, 2306 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$; Mo - K_α -Strahlung; Strukturlösung nach dem Patterson-Verfahren, gefolgt von Differenzfourier-Synthesen. Die Kohlenstoffatome der C_5H_5 -Liganden wurde als starre ideale Fünfringe anisotrop verfeinert, die Lagen der Wasserstoffatome wurden

berechnet. $R = 0.044$, $R_w = \sum |F_c - F_o| \sqrt{\text{wght}} / \sum F_o \sqrt{\text{wght}} = 0.042$ (wght = $1/\sigma^2(F)$); Rechenprogramm SHELXTL [40], Atomformfaktoren aus Lit. 41.

13. Röntgenstrukturanalyse des μ -Disulfido-Komplexes 4

Raumgruppe $P2_1/n$; a 2101.6(3), b 1467.8(2), c 841.15(1) pm; β 98.49(1)°; V 2566 Å³; Dichte: ρ 1.42 g cm⁻³ ($Z = 4$); Mo- K_α -Strahlung (λ 0.71073 Å); Absorptionskoeffizient: μ 9.70 cm⁻¹; Messbereich: $4.0^\circ \leq 2\theta \leq 44.0^\circ$, $\Delta\theta = (1.0 + 0.35 \tan\theta)$; 3135 vermessene Reflexe (CAD4 Enraf-Nonius), davon 2031 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$; $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0.034$, $R_w = [\sum w^2(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w^2 |F_o|^2] = 0.033$, mit $w = [\sigma(F_o)]^{-2}$.

Die Daten wurden bei 16°C mit einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer aufgenommen. Die Strukturlösung erfolgte mit dem SHELX-76-Programm. Alle Atome ausser den Wasserstoffatomen und den Ringkohlenstoffatom der C₅-Liganden wurden anisotrop verfeinert. Die C₅Me₅-Ringe wurden als starre Körper mit $d(\text{C}-\text{C})$ 140 pm aufgenommen. Die H-Atome der 10 Methyl-Gruppen wurden in idealisierten Positionen mit $d(\text{C}-\text{H})$ 108 pm festgehalten.

Dank

Dieser Arbeit wurde grosszügige Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Herbert Quandt-Stiftung der VARTA AG, der HOECHST Aktiengesellschaft sowie den Chemischen Werken Hüls AG zuteil, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken. Herrn Dipl.-Chem. A. Schäfer sind wir für die Durchführung von Thermolyseexperimenten zu Dank verpflichtet. I.B. dankt der US National Science Foundation und der R.A. Welch Foundation für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, B. Koumbouris, Th. Zahn und M.L. Ziegler, Chem. Ber., im Druck.
- 2 Kurze Zusammenfassung: W.A. Herrmann in: B.L. Shapiro (Hrsgb.), Organometallic Compounds; Synthesis, Structure, and Theory, Bd. 1, Texas A & M University Press, College Station, Texas/USA, 1983, S. 383 ff.
- 3 F.A. Cotton und G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text, 4. Auflage, Wiley & Sons, Inc., New York, 1980.
- 4 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.
- 5 W.A. Herrmann, Ch. Hecht, M.L. Ziegler und B. Balbach, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 686.
- 6 W. Gäde und E. Weiss, J. Organomet. Chem., 213 (1981) 451.
- 7 D. Melzer und E. Weiss, J. Organomet. Chem., 263 (1984) 67.
- 8 W.A. Herrmann, J. Weichmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, R. Hörlein, Ch. Hecht, E. Voss und R. Serrano, Angew. Chem., 95 (1983) 1019; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 979; Angew. Chem. Suppl., (1983) 1543.
- 9 J.D. Korp, I. Bernal, R. Hörlein, R. Serrano und W.A. Herrmann, Chem. Ber., im Druck.
- 10 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, Angew. Chem., 95 (1983) 1016; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 976; Angew. Chem. Suppl., (1983) 1451.
- 11 T.J. Greenhough, B.W.S. Kolthammer, P. Legzdins und J. Trotter, Inorg. Chem., 18 (1979) 3543.
- 12 Vgl. auch: L.Y. Goh, T.W. Hambley und G.B. Robertson, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1983) 1458.

- 13 J. Schiemann, P. Hübener und E. Weiss, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 980.
- 14 M. Herberhold, D. Reiner und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 59; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 10.
- 15 W.A. Herrmann, Ch. Hecht, M.L. Ziegler und Th. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 323.
- 16 W.A. Herrmann, J. Rohrmann und A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) C1.
- 17 H. Alper, N.D. Silavwe, G.I. Birnbaum, F.R. Ahmed, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6582.
- 18 M. Herberhold, W. Jellen und H.H. Murray, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) 65.
- 19 N.M. Kostić und R.F. Fenske, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 337.
- 20 W.A. Herrmann, J. Rohrmann, M.L. Ziegler und Th. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 221.
- 21 Th. Madach und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1301; vgl. Th. Madach und H. Vahrenkamp, *ibid.*, 34 (1979) 573.
- 22 R. Davis und L.A.P. Kane-Maguire in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsgb.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 1. Aufl., Bd. 3, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 953ff.
- 23 R. Davis und L.A.P. Kane-Maguire in *Lit.* 22, Bd. 3, S. 1149ff.
- 24 Der zu 328.1 pm gefundene Cr–Cr-Abstand in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ ist länger als die M–M-Abstände der strukturanalogen Molybdän- und Wolfram-Komplexe [25]. Dieser Effekt wird auf sterische Ligandabstoßungseffekte zurückgeführt [25]. Im Phosphit-Derivat $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]_2\}$ wurde der Cr–Cr-Abstand röntgenstrukturanalytisch zu 334.3 pm ermittelt [26]. Hierbei handelt es sich angesichts der weitgehenden homolytischen Dissoziation dieser Verbindung in Lösung bei 20°C ($\rightarrow [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$) mit Sicherheit nicht um einen repräsentativen Richtwert für Cr–Cr-Einfachbindungen, sondern eher um einen oberen Grenzwert. Dreifachbindungen sind erwartungsgemäss erheblich kürzer (z.B. 220.0(3) pm in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ und 223.0(3) pm in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ [27,28]).
- 25 R.D. Adams, D.M. Collins und F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 749.
- 26 L.Y. Goh, M.J. D'Aniello, S. Slater, E.L. Muettterties, I. Travaniépour, M.I. Chang, M.F. Fredrich und V.W. Day, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 192.
- 27 M.D. Curtis und W.M. Butler, *J. Organomet. Chem.*, 155 (1978) 131.
- 28 M.D. Curtis, L. Messerle, N.A. Fotinos und R.F. Gerlach, *ACS Symposium Series*, Vol. 155, American Chemical Society, Washington, D.C. 1981, S. 221ff.
- 29 H. Brunner und J. Wachter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1765.
- 30 A. Müller und W. Jaegermann, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2631; und die dort zitierte Literatur.
- 31 Übersichtsartikel: A. Müller, W. Jaegermann und J.H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.*, 46 (1982) 245.
- 32 M. Herberhold, D. Reiner, B. Zimmer-Gasser und U. Schubert, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 1281.
- 33 R.C. Elder und M. Trkula, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1048.
- 34 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1976, S. 217.
- 35 H. Fischer, E.O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, U. Schubert und K. Ackermann, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3220.
- 36 Übersichtsartikel: (a) E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 651 (Nobel-Vortrag); (b) E.O. Fischer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 100 (1975) 59; (c) Neuere Arbeit: N.A. Ustynyuk, V.N. Vinogradova, V.G. Andrianov und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 73.
- 37 R. Birdwhistell, P. Hackett und A.R. Manning, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1979) 239.
- 38 J.K. Hoyano, P. Legzdins und J.T. Malito, *Inorg. Synth.*, 18 (1978) 126.
- 39 W.L. Jolly und K.D. Maguire, *Inorg. Synth.*, 9 (1967) 102.
- 40 G.M. Sheldrick, *SHELXTL Programm*, Version 1980, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen.
- 41 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974, S. 99.