

## Untersuchungen zur Reaktivität der Metall–Metall-Dreifachbindungen in den Spezies $(C_5R_5)_2M_2(CO)_4$ ( $R = H, Me; M = Cr, Mo, W$ ) gegenüber kondensierten Dämpfen von Schwefel, Selen und Tellur

K. Endrich, E. Guggolz, O. Serhadle, M.L. Ziegler \*

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1 (B.R.D.)*

und R.P. Korswagen

*Pontificia Universidad Católica del Perú, Dpto. de Ciencias, Sección Química; Apartado 1761, Lima 100 (Perú)*

(Eingegangen den 1. Februar 1988)

### Abstract

Condensation of chalcogenide vapours (S, Se, Te) onto a THF matrix containing the species  $(C_5R_5)_2M_2(CO)_4(M\equiv M)$  ( $R = H, CH_3; M = Cr, Mo, W$ ) in a metal vapour apparatus (temperature of liquid nitrogen,  $10^{-4}$  bar) upon warming (S 10, Se 15, Te  $< 25^\circ C$ ), gave the compounds  $(C_5(CH_3)_5)_2W_2(CO)_4E_3$  ( $E = S$  (**2**), Se (**13**)) and  $(C_5(CH_3)_5)_2W_2(CO)_4E_2$  (Se, (**13a**), Te (**17**)). The species, which are primary adducts of the chalcogenides to the  $W\equiv W$  bond, could not be synthesized by the "thermic" reactions reported in the literature. The species **2** and **13** are readily converted into the chalcogenide complexes such as  $(C_5(CH_3)_5)_2Mo_2O_2Se$  (**16**) liberating CO. **17** was protonated to give the complex salt  $[(C_5(CH_3)_5)_2W_2(CO)_4(Te_2H_2)]^{2+} [BF_4]_2^-$  (**18**) by  $HBF_4$ . The compounds were characterized by elemental analysis and their spectroscopic data, X-ray diffraction studies of **13a**, **16** and **18** are described.

### Zusammenfassung

Durch Aufkondensieren von Chalkogendämpfen (S, Se, Te) auf eine THF-Matrix mit den Spezies  $(C_5R_5)_2M_2(CO)_4(M\equiv M)$  ( $R = H, CH_3; M = Cr, Mo, W$ ) unter den Bedingungen im Metallverdampfer (Temperatur des flüssigen Stickstoffs,  $10^{-4}$  bar) und anschließendem Erwärmen (S 10, Se 15, Te  $< 25^\circ C$ ) konnten die Verbindungen  $(C_5(CH_3)_5)_2W_2(CO)_4E_3$  ( $E = S$  (**2**), Se (**13**)) sowie  $(C_5(CH_3)_5)_2W_2(CO)_4E_2$  (Se

\* Korrespondenzautor.

(13a), Te (17)) hergestellt werden. Es handelt sich dabei um Primäraddukte der Chalkogene an die  $W\equiv W$ -Bindung, die bei den in der Literatur beschriebenen "thermischen" Umsetzungen nicht erhalten werden konnten. Die Spezies **2** und **13** werden unter Abspaltung von CO leicht in literaturbekannte Chalkogenato-Komplexe, z.B.  $(C_5(CH_3)_5)_2Mo_2O_2Se_2$  (**16**) umgewandelt. **17** lässt sich mit etherischem  $HBF_4$  zu dem Salz  $[(C_5(CH_3)_5)_2W_2(CO)_4Te_2H_2]^{2+} [BF_4]_2^-$  (**18**) protonieren. Die Verbindungen wurden durch Elementaranalysen und ihre spektroskopischen Daten charakterisiert, von **13a**, **16** und **18** werden Röntgenstrukturanalysen mitgeteilt.

## Einleitung

Die besondere Neigung der Übergangsmetalle und des Schwefels miteinander Verbindungen einzugehen, ist in Form der Metallsulfide schon seit langem dokumentiert. Aber erst in den letzten beiden Jahrzehnten wurden auch lösliche Metallkomplexe mit  $S_n$ -Einheiten ( $n = 1-5$ ) als Liganden in grosser Zahl hergestellt und untersucht. Dabei richtete sich das Interesse vor allem auf die besonders vielfältige Strukturchemie mehrkerniger Metall-Schwefelkomplexe, auf ihre Verwendung als Modellsubstanzen für Katalysatoren z.B. bei der Erdölentschwefelung, bzw. auf Systeme mit biologischer Aktivität (Redoxproteine).

Metallorganische Verbindungen mit substituentenfreiem Selen und Tellur als Liganden sind weniger gut untersucht. Dies hängt sicher mit dem Fehlen einer entsprechenden technischen oder biologischen Bedeutung zusammen. Verstärkt wurde das Interesse an diesen höheren Chalkogenen durch die Frage nach Existenz und Reaktivität von Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallen und ligandenfreien Hauptgruppenelementen [1].

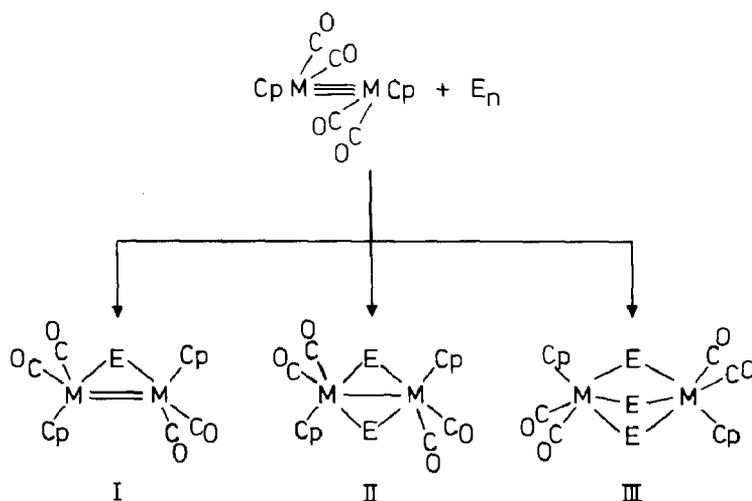
Was die Synthesemöglichkeiten von Schwefelkomplexen betrifft, so sind – neben elementarem Schwefel ( $S_8$ ) – eine Vielzahl von Schwefelverbindungen in der Lage, als Schwefeldonoren häufig zur überraschenden Bildung von Komplexen mit substituentenfreien Schwefel-Liganden beizutragen [2].

Hier sind von besonderem Interesse Untersuchungen zur Reaktivität von elementarem Schwefel mit Spezies des Typs  $(C_5R_5)_2M_2(CO)_4$  ( $R = H, Me$ ;  $M = Cr, Mo, W$ ), d.h. Zweikernkomplexen mit einer Metall-Metall-Dreifachbindung. Untersuchungen liegen vor von Brunner und Wachter [3,4] an den Pentamethylcyclopentadienylkomplexen und von Curtis am Cyclopentadienylkomplex  $[\eta^5-C_5H_5Mo(CO)_2]_2$  [5].

Als Selendonoren zur Synthese von Selenido- bzw. Diselenidokomplexen wurden elementares graues Selen,  $COSe$  und Selenige Säure  $H_2SeO_3$  (aus  $Na_2SeO_3/HCl$ ) eingesetzt. Über die Reaktionen der Komplexe  $[\eta^5-C_5Me_5M(CO)_2]_2$  ( $M = Mo, W$ ) mit grauem Selen wurde ebenfalls von Brunner und Wachter berichtet [6]. Strukturvorschläge wurden durch Vergleich mit den abgesicherten Sulfidokomplexen abgeleitet.

Ein weiterer Selenidokomplex der VI. Nebengruppe,  $Cp(CO)_2Cr\equiv Se\equiv Cr(CO)_2Cp$ , wurde von Herrmann beschrieben [7].

Im Gegensatz zu Schwefel und Selen sind von Tellur nur Komplexe mit Telluratomen (Tellurokomplexe) bekannt. Als Tellurdonoren können neben elementarem Tellur auch Tellurwasserstoff  $TeH_2$  (aus  $Al_2Te_3/HCl$ ) und Tellurige Säure (aus  $K_2TeO_3/HCl$ ) dienen.



Schema 1

Reaktionen der Komplexe  $[\eta^5-C_5R_5M(CO)_2]_2$  ( $R = H, Me; M = Cr, Mo, W$ ) mit elementarem Tellur sind bisher nicht beschrieben worden. Das einzige Beispiel eines Telluro-Cyclopentadienylkomplexes der VI. Nebengruppe,  $[(\eta^5-C_5R_5)(CO)_3M-Te-M(CO)_3(\eta^5-C_5R_5)]$  ( $M = Cr, W; R = H, Me$  und  $M = Mo; R = H$ ), wurde von Herrmann 1984 mitgeteilt [8].

Wir möchten hier erstmals über die Umsetzungen der Chalkogene Schwefel, Selen und Tellur mit den Spezies  $[\eta^5-C_5R_5M(CO)_2]_2(M \equiv M)$  ( $R = H, Me; M = Cr, Mo, W$ ) unter den Bedingungen im Metallverdampfer berichten. Wir erhofften, unter den schonenderen Bedingungen auch die Primäraddukte der Chalkogene an die Metall-Metall-Dreifachbindungen zu erhalten; diese konnten bisher bei den oben angeführten "thermischen" Umsätzen nicht beobachtet werden [3-6]. Erwartet wurden gemäss Schema 1 die Addukte I, II und III.

## Ergebnisse und Diskussion

### Allgemeine Versuchsdurchführung

In einer Metallverdampfungsapparatur wird auf die bei  $-196^\circ C$  in einer Lösungsmittelmatrix (THF) vorgelegten Komplexe im Hochvakuum bei ca.  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar ein Überschuss an Chalkogen aufgedampft; die entstehenden Reaktionsgemische werden nach langsamem Auftauen vom Lösungsmittel befreit, IR-spektroskopisch untersucht und dann chromatographisch getrennt.

Die Verdampfung des Chalkogens erfolgt aus einem mit einer Wolframwendel beheizten Aluminiumoxidtiegel bei ca.  $275^\circ C$  (Schwefel),  $400^\circ C$  (Selen) bzw.  $500^\circ C$  (Tellur).

Die Zusammensetzung der Chalkogen-Dämpfe ist stark von der Verdampfungstemperatur, dem Dampfdruck, der Kondensationsgeschwindigkeit und -temperatur abhängig. Unter den hier vorliegenden Reaktionsbedingungen bestehen – im Fall des Schwefels – vermutlich sowohl Dampf wie auch Kondensat vorwiegend aus  $S_2$ - bis  $S_6$ -Fragmenten; beim langsamen Auftauen könnten sich dann die kleineren Bruchstücke zu grösseren Einheiten zusammenlagern.

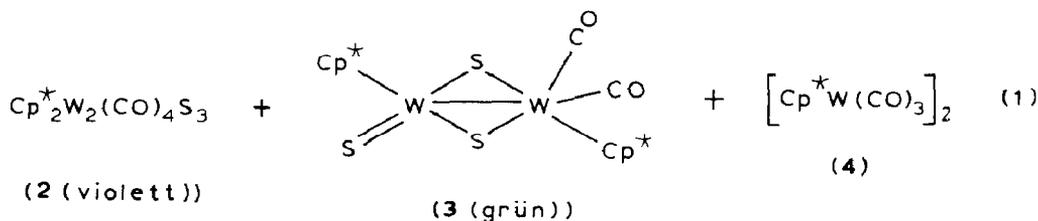
Bei Selen ist die vom Schwefel her bekannte Tendenz zur Kettenbildung stark verringert; daher ist unter vergleichbaren Bedingungen die Konzentration der paramagnetischen  $\text{Se}_2$ -Moleküle deutlich höher. In der gesättigten Dampfphase über Selenschmelzen lassen sich bis  $1000^\circ\text{C}$  von  $\text{Se}_2$  bis  $\text{Se}_{10}$  sämtliche Seleneinheiten nachweisen. Bei freier Oberflächenverdampfung, also in ungesättigten Dämpfen, ist der Anteil kleiner Moleküle höher. Unter reduziertem Dampfdruck liegen bei  $350^\circ\text{C}$  fast ausschliesslich  $\text{Se}_2$ -Moleküle vor; sie kondensieren bei  $-196^\circ\text{C}$  zu rotamorphem Selen ( $\text{Se}_8$ -Ringe). Letzteres beschreibt recht genau die Versuchsbedingungen im Metallverdampfer; die Innenwand des Reaktionskolbens war nach Versuchsende von einem tiefroten Film von rotem Selen überzogen.

Hauptbestandteil des Tellurdampfes ist bis  $1000^\circ\text{C}$  unter allen Verdampfungsbedingungen paramagnetisches  $\text{Te}_2$ . Oberhalb  $1030^\circ\text{C}$  liegen dann  $\text{Te}_2$  und Te-Atome im Gemisch vor, bei Temperaturen über  $2230^\circ\text{C}$  sind nur noch Te-Atome zu finden. Wird Tellur im Metallverdampfer verdampft und bei  $-196^\circ\text{C}$  kondensiert, bildet sich auf der Kolbenwand sofort ein grauschwarzer Metallspiegel.  $\text{Te}_2$  ist also offenbar nur in der Gasphase beständig und bildet bei Kondensation sofort wieder metallisches Te.

Umsetzungen von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5\text{M}(\text{CO})_2]_2$  ( $M \equiv M$ ) ( $R = \text{H}$ ,  $M = \text{Mo}$ ;  $R = \text{Me}$ ,  $M = \text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ) mit kondensiertem Schwefeldampf

Umsetzung von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2]_2$  (1)

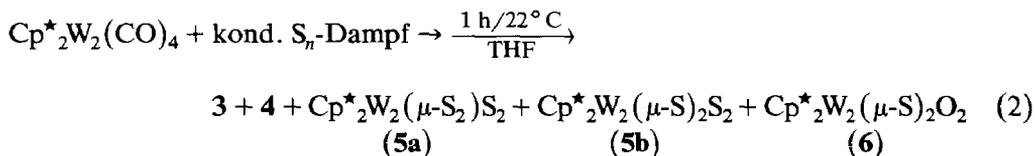
Die nichtstöchiometrische Reaktionsgleichung (1) beschreibt die Umsetzung:



( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )

Wird der Reaktionsansatz nach beendeter Schwefelverdampfung auf  $-5$  bis  $-10^\circ\text{C}$  aufgetaut, ist erst ein geringer Teil des Ausgangsprodukts 1 [9] umgesetzt (IR-Spektrum). Rührt man dann 40 min lang bei  $+10^\circ\text{C}$  in THF, färbt sich die braune Lösung nach und nach violett; der neuartige Komplex 2 entsteht und kann

durch Tieftemperaturchromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $-10^\circ\text{C}$  isoliert werden. Daneben wird in geringer Menge **4** und das bereits von der thermischen Umsetzung von **1** mit Schwefel her bekannte **3** [4] gebildet. Rührt man dagegen den Reaktionsansatz nach dem Auftauen 1 h lang bei Raumtemperatur, erhält man **2** nicht mehr (Gl. 2):



Neben **3** als Hauptprodukt entstehen jetzt geringe Mengen von **4** und ein Gemisch der carbonylfreien Sulfido- bzw. Oxosulfidokomplexe, **5a**, **5b** und **6**.

Ursache für die unterschiedliche Produktzusammensetzung bei  $10^\circ\text{C}$  und bei Raumtemperatur ist die thermische Instabilität von **2**. Dieses ist in Lösung nur unterhalb  $0^\circ\text{C}$  beständig und zersetzt sich bei höheren Temperaturen unter Abspaltung von zwei CO-Liganden zu **3**.

**2** wurde durch Elementaranalyse, IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und Felddesorptionsmassenspektren (FD-MS) charakterisiert (s. Tab. 1). Für eine Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten nicht erhalten werden.

Die Identifizierung von **3** erfolgte durch Elementaranalyse, IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und FD-Massenspektren sowie Vergleich mit Literaturwerten [4]. **5a**, **5b** und **6** wurden im Gemisch durch Vergleich der IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit den Literaturangaben identifiziert [4]. **4** schliesslich wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe charakterisiert.

Da es nicht gelang, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Verbindung **2** zu erhalten, muss ihre Beschreibung auf analytische und spektroskopische Daten beschränkt bleiben. **2** besitzt nach der Elementaranalyse (C,H,S,W) die Zusammensetzung  $\text{Cp}^*\text{W}_2(\text{CO})_4\text{S}_3$ .

Die Aufnahme eines EI-Massenspektrums gelang wegen der schweren Ionisier- und Verdampfbarkeit nicht. Beim FD-Massenspektrum läuft, trotz Kühlung der Lösung von der Aufnahme, bereits die thermische Umwandlung von **2** in **3** ab; man erhält neben einem schwachen Molpeak ( $m/e$  846) als Hauptpeak  $m/e$  790 = **3** und weitere durch S-Eliminierung gebildete Fragmente (s. Tab. 1).

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist das Auftreten eines Signals ( $\delta(\text{CH}_3) = 2.18$ ) auf eine symmetrische Verbindung hin. Das IR-spektrum zeigt in Lösung ein für symmetrische dimere Tetracarbonylverbindungen typisches Zweibandmuster; die Lage der Banden zwischen 2020 und  $1950 \text{ cm}^{-1}$  spricht für eine Verbindung ohne Metall-Metall-Bindung. Im Festkörper-IR-Spektrum (Nujol/KBr) spaltet die niederwellige  $\nu(\text{CO})$ -Bande in zwei Banden auf, was auf Packungseffekte zurückzuführen ist; zudem tritt bei  $420 \text{ cm}^{-1}$  eine für die  $\nu(\text{M-S-M})$ -Schwingung charakteristische Absorption auf.

Aus den spektroskopischen Daten lassen sich in Einklang mit der  $18\bar{e}$ -Regel die Strukturvorschläge **A**, **B** und **C** formulieren (Fig. 1); eine weitere Unterscheidung ist spektroskopisch nicht möglich.

Während Vorschläge **A** und **C** die bereits bekannten  $2e^-$ -Donorliganden  $\mu\text{-S}^{2-}$  und  $\eta^1\text{-(}\mu\text{-S,S)S}_2^{2-}$  enthalten, ist der in **B** dargestellte  $6e^-$ -Donorligand  $\eta^2\text{-(}\mu\text{-S,S,}\mu\text{-S)S}_3^{2-}$  nicht bekannt.

(Fortsetzung s. S. 330)

Tabelle 1

Analytische und spektroskopische Daten der Verbindungen **2**, **8**, **13–15**, **17** und **18**

Verbindung Summenformel ( <i>M</i> )	Analyt. Daten (ber.)(%)	Fp. (°C)	IR-Spektrum (cm <sup>-1</sup> ) Nujol/KBr	<sup>1</sup> H-NMR (δ-Werte)	FD-Massenspektrum (Toluollösung) <i>m/e</i>
$\text{Cp}^*_2\text{W}_2(\text{CO})_4\text{S}_3$ ( <b>2</b> )	C, 33.69(34.06) H, 3.87(3.57) S, 11.56(11.37) W, 44.70(43.44)	> 300	2020sst, 1960sst, 1935sst (ν(CO)) 1033m (ν(CH)), 555s, 510m, 500st 420st (ν(M–S–M)) <i>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung:</i> 2020sst, 1965st, br, 1935sch(ν(CO))	90 MHz, CDCl <sub>3</sub> (Std.) 30 °C δ(CH <sub>3</sub> ) 2.18(s)	Fadenheizung 9 mA 846(19.6%) Molekulation, (Bezugsisotope <sup>184</sup> W, <sup>32</sup> S) 814(33.3%) M–S 790(100%) M–2CO = 3 782(21.5%) M–2S 750(23.5%) M–3S
$\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_2\text{S}_3$ ( <b>8</b> )	C, 43.25(42.99) H, 4.94(4.92) S, 15.12(15.65)	> 200	1941sst, 1865st (ν(CO)) 1020s (ν(CH)), 485M (ν(M=S)) 402m (ν(M–S–M)) <i>CDCl<sub>3</sub>-Lösung:</i> 1955sst, 1880st (ν(CO))	60 MHz, CDCl <sub>3</sub> /TMS, 24 °C δ(CH <sub>3</sub> ) 1.92(s) Verhältnis 1.96(s) ca. 1/1 (2.04(s), Verunreinigung Cp <sup>*</sup> <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> (μ-S <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (2.20(s), Verunreinigung Cp <sup>*</sup> <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> (μ-S <sub>2</sub> )(μ-S) <sub>2</sub> )	Fadenheizung 15 mA 614 Molekulation, (Bezugsisotope <sup>96</sup> Mo, <sup>32</sup> S) 590 Cp <sup>*</sup> <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 574 Cp <sup>*</sup> <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 558 Cp <sup>*</sup> <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
$\text{Cp}^*_2\text{W}_2(\text{CO})_4\text{Se}_3$ ( <b>13</b> ) $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{S}_3\text{W}_2$ (987.08) 13·1 Toluol (1079.21)	C, 34.85(34.50) H, 3.47(3.55)	> 300	2005sst, 1945sst, 1920st, 1890sch(ν(CO)), 1028m, br (ν(CH)) 737m, 555s, 508st, 470s, 420st <i>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung:</i> 2010sst, 1967st, br, 1940sch (ν(CO))	90 MHz, CDCl <sub>3</sub> (Std.) 30 °C δ(CH <sub>3</sub> ) 2.17(s)	Fadenheizung 12 mA 990 Cp <sup>*</sup> <sub>2</sub> W <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> Se <sub>3</sub> (Bezugsisotope <sup>184</sup> W, <sup>80</sup> Se) 962 Cp <sup>*</sup> <sub>2</sub> W <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> Se <sub>3</sub> 934 Cp <sup>*</sup> <sub>2</sub> W <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 878 Cp <sup>*</sup> <sub>2</sub> W <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 870 Cp <sup>*</sup> <sub>2</sub> W <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> O 826 Cp <sup>*</sup> <sub>2</sub> W <sub>2</sub> (CO)Se <sub>2</sub>

$\text{Cp}^*_2\text{W}_2(\text{CO})_2\text{Se}_2\text{O}$ (14) $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Se}_2\text{W}_2$ (868.1)	C, 30.66(30.44) H, 3.49(3.48)	> 300	1928sst,1910sch, 1849sst( $\nu(\text{CO})$ ),1027m,br ( $\nu(\text{CH})$ ) 915st ( $\nu(\text{M}=\text{O})$ ) 577ss,507s,490s <i>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung:</i> 1935sst,1850st,1845sch ( $\nu(\text{CO})$ )	90 MHz, $\text{CDCl}_3$ (Std.) 30 °C $\delta(\text{CH}_3)$ 2.00(s) Verhältnis 2.17(s) ca. 1/1	Fadenheizung 10 mA 870 Molekulation, (Bezugsisotope $^{184}\text{W}$ , $^{80}\text{Se}$ )
$\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_2\text{Se}_3$ (15) $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Se}_3$ (755.24)	C, 33.65(34.99) H, 3.76(4.00)	> 300	1930sst,1860st ( $\nu(\text{CO})$ ) 1020m ( $\nu(\text{CH})$ ) 570s,530s,499m,424s	90 MHz, $\text{CDCl}_3$ (Std.) 30 °C $\delta(\text{CH}_3)$ 1.94(s) Verhältnis 2.02(s) ca. 1/1	Fadenheizung 12 mA 782 $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{Se}_3$ , (Bezugsisotope $^{96}\text{Mo}$ , $^{80}\text{Se}$ ) 758 Molpeak 654 $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{Se}_2\text{O}_1$ (16)
$\text{Cp}^*_2\text{W}_2(\text{CO})_4\text{Te}_2$ (17) $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Te}_2\text{W}_2$ (1005.39)	C, 28.81(28.67) H, 3.10(3.01) Te 24.10(25.38) W, 36.10(36.57)	205 Zers.	1910sst,1865sst( $\nu(\text{CO})$ ) 1022m ( $\nu(\text{CH})$ ) 565s,516m,450st <i>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung:</i> 1917sst,1871st ( $\nu(\text{CO})$ ) <i>THF-Lösung:</i> 1920sst,1876st ( $\nu(\text{CO})$ )	300 MHz, $\text{CDCl}_3$ (Std.) 25 °C $\delta(\text{CH}_3)$ 2.17(s) (2.02(s)geringe Verunreinigung von <b>1</b> )	Fadenheizung 10 mA 1010 Molekulation, (Bezugsisotope $^{184}\text{W}$ , $^{130}\text{Te}$ )
$[\text{Cp}^*_2\text{W}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-TeH})_2]^{2+}$ $[\text{BF}_4]_2$ (18) $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_4\text{Te}_2\text{W}_2$ (1181.01)	C, 25.11(24.41) H, 2.68(2.73) F, 12.60(12.87) Te, 21.90(21.61) W, 31.80(31.13)	> 350 almäh- liche Schwarz- färbung	2045sst,2012sst,1990st, 1958st ( $\nu(\text{CO})$ ) 1100–950st,br ( $\nu(\text{BF}_4)$ ) 555s,520s,550m,475s, 464s,430m,417m	300 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}$ (Std.) 30 °C $\delta(\text{CH}_3)$ 2.55(s) (Te–H-Brücken nicht auffindbar)	

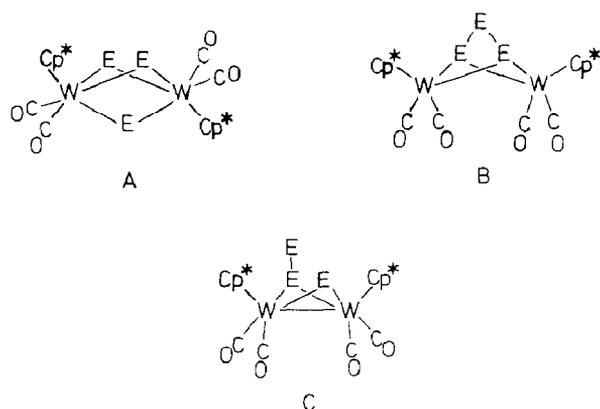
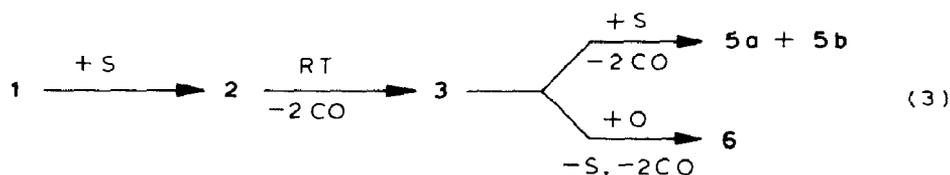


Fig. 1. Strukturvorschläge für die symmetrischen Verbindungen  $\text{Cp}^*_2\text{M}_2(\text{CO})_4\text{E}_3$  ( $\text{E} = \text{S}$ ; **2**;  $\text{E} = \text{Se}$ , **13**).

In jedem Fall stellt **2** das erste reine Additionsprodukt von Schwefel an die Metall–Metall-Dreifachbindung in **1** und damit die erste Stufe der schrittweisen Oxidation von **1** zu letztlich carbonylfreien Sulfido- und Oxosulfidokomplexen dar (Gl. 3).



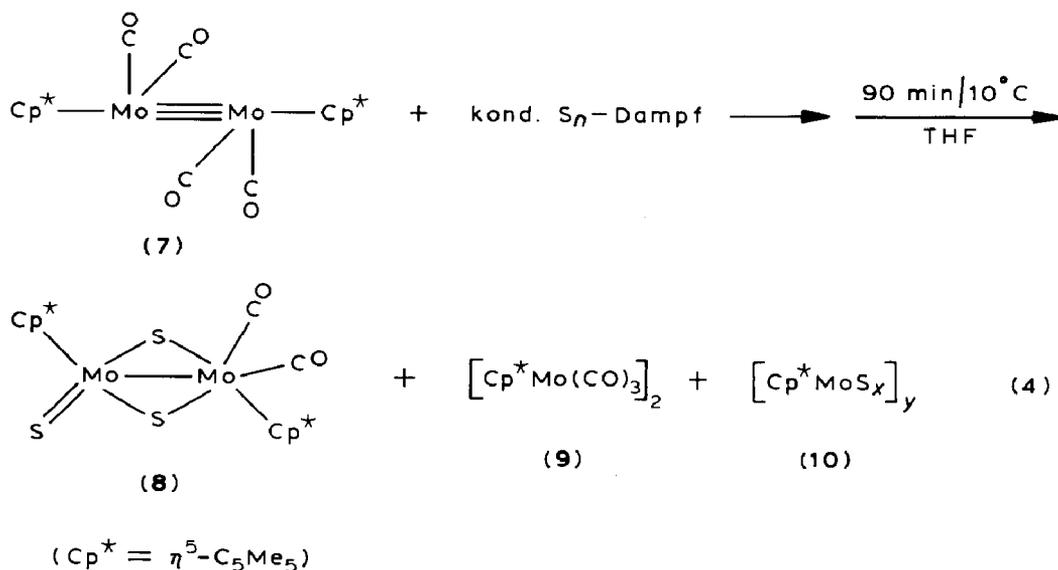
Die Umwandlung **2** in **3** wurde durch ein temperaturabhängiges  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum näher untersucht. Dabei zeigte sich, dass dieser Übergang im abgeschlossenen System des NMR-Röhrchens langsamer als im Reaktionskolben abläuft. Erst bei  $+30^\circ\text{C}$  setzt deutlich die Bildung von **3** ( $\delta(\text{CH}_3) = 2.03$ ;  $2.13$ ) ein. Als Nebenprodukte entstehen wiederum **5a**, **5b** und **6**.

Die nach Gl. 2 als Nebenprodukte im Gemisch entstehenden carbonylfreien Sulfidokomplexe **5a** und **5b** konnten durch Vergleich mit Literaturwerten [4] identifiziert werden. **6** wurde durch Vergleich mit der analogen Molybdänverbindung charakterisiert. So wird bei der Umwandlung von  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2$  in  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{O}_2$  eine Hochfeldverschiebung der  $\text{CH}_3$ -Signale im  $^1\text{H}$ -NMR von  $0.08$  ppm beobachtet [4]. Diesem Sachverhalt entspricht bei **6** ein Methylsignal bei  $2.14$  ppm.

#### Umsetzung von $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ (**7**)

Gemäss der nichtstöchiometrischen Reaktionsgleichung (4) werden die Produkte **8**, **9** und **10** gefunden (siehe Gl. 4). Rührt man den Reaktionsansatz nach beendeter Schwefelverdampfung 90 min lang bei  $+10^\circ\text{C}$  entsteht in geringer Ausbeute der neue Dicarbonsulfidomolybdänkomplex **8**, der durch Tieftemperaturchromatographie von wenig **9** und einem schwerlöslichen vermutlich polymeren Rückstand **10** abgetrennt werden kann.

Bei der IR-spektroskopischen Kontrolle des Reaktionsverlaufs zeigt sich, dass bis  $-5^\circ\text{C}$  nur unumgesetztes **7** [9] vorhanden ist; nach 30 min bei  $+10^\circ\text{C}$  liegt **8** neben **7** vor. Eine kleine Bande bei  $2020\text{ cm}^{-1}$  deutet auf die intermediäre Bildung einer zu **2** analogen  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{S}_3$ -Verbindung hin; diese ist aber nach 90 min



bei +10°C wieder verschwunden, das IR-Spektrum entspricht dann einer Mischung von **8** und **9**.

**8** wurde durch Elementaranalyse, IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und FD-Massenspektren charakterisiert (Tab. 1). Die Identifizierung von **9** erfolgte ebenfalls durch seine spektroskopischen Eigenschaften und durch Vergleich mit einer authentischen Probe [10\*].

Die IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **8** stimmen sehr gut mit der analogen, strukturell abgesicherten Wolframverbindung Cp\*<sub>2</sub>W<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (**3**) [4] überein. Man erhält zwei Banden bei 1941 und 1865 cm<sup>-1</sup> für die beiden Carbonylgruppen und zwei Signale bei 1.92 und 1.96 ppm für die Methylgruppen der beiden nicht äquivalenten Cp\*-Ringe. Das FD-Massenspektrum zeigt den erwarteten Molpeak bei *m/e* 614 neben den Folgeprodukten Cp\*<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (*m/e* 590), Cp\*<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O (*m/e* 574) und Cp\*<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (*m/e* 558).

Der oben erwähnte spektroskopische Hinweis auf das Additionsprodukt Cp\*<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>S<sub>3</sub> lässt vermuten, dass dieses auch hier in der ersten Reaktionsstufe gebildet wird, sich aber sofort weiter in **8** umwandelt und daher nicht isoliert werden kann.

Die carbonylfreien Produkte der thermischen Umsetzung Cp\*<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (verschiedene Isomere) [4] wurden nicht in nennenswerten Mengen erhalten. Dass ihre Entstehung aus **8** aber möglich ist, zeigt ihr Auftreten als Verunreinigungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.

Die wesentlich geringere Ausbeute bei der Umsetzung der Mo-Spezies **7** gegenüber der W-Verbindung **1**, die auch bei den thermischen Reaktionen beobachtet wurde [4], dürfte auf die beim Molybdän bevorzugte Bildung von Polymeren der Zusammensetzung [Cp\*MoS<sub>x</sub>]<sub>y</sub> (**10**) zurückzuführen sein; darauf deuten die schwerlöslichen roten Chromatographierückstände hin. Solche Polymere sind bei der

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

thermischen Reaktion von  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) (**11**) mit überschüssigem Schwefel die einzigen Reaktionsprodukte [5].

Durch Umsetzung von kondensiertem Schwefeldampf mit **1** und **7** ist es also im Gegensatz zum thermischen Umsatz mit  $\text{S}_8$  möglich, Schwefel in sehr reaktiver Form bereits bei tiefer Temperatur mit den Metall–Metall-Dreifachbindungen zur Reaktion zu bringen. Dabei entstehen zunächst reine Additionsprodukte an die Dreifachbindungen, die bei W isoliert, bei Mo nachgewiesen werden können. Daraus werden dann durch zweifache CO-Abspaltung, bei W bei Raumtemperatur, bei Mo bereits bei tieferer Temperatur, die Dicarbonsulfidokomplexe  $\text{Cp}^*_2\text{M}_2(\text{CO})_2\text{S}_3$  gebildet. Carbonylmolybdänsulfidokomplexe sind dabei offenbar thermodynamisch instabiler als ihre Wolframanaloga. Bei längeren Reaktionszeiten entstehen bei Raumtemperatur oder darüber schließlich carbonylfreie Sulfido- bzw. Oxosulfidokomplexe.

*Umsetzung von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  (**11**) und von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$  (**12**)*

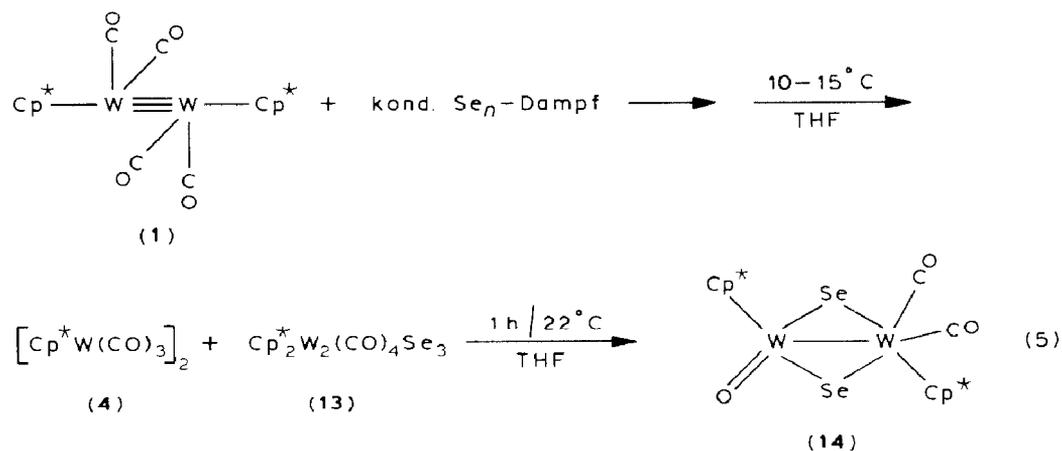
Wie schon im Fall der Umsetzung von **1** und von **7** mit kondensiertem  $\text{S}_n$ -Dampf, wurde der Reaktionsansatz mit **11** auf Raumtemperatur aufgetaut und in THF gerührt. Man erhielt nur eine rotbraune Substanz, die selbst in polaren organischen Lösungsmitteln nur schwerlöslich ist. Sie zeigt im IR-Spektrum keine  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen mehr und besitzt im für Sulfidoliganden charakteristischen Bereich ( $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ ) nur schwache Banden. Wahrscheinlich handelt es sich um eine polymere Verbindung des Typs  $[\text{CpMoS}_x]_y$  (**10a**), wie sie bereits von Curtis et al. [5], Schunn [11] und Rakowski DuBois [12] bei Umsetzungen von  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  bzw. **11** mit überschüssigem Schwefel beschrieben wurde. Die C,H,S-Analyse deutet auf eine durchschnittliche Zusammensetzung  $[\text{CpMoS}_2]_y$  hin.

$[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$  (**12**) reagiert nicht mit kondensiertem Schwefeldampf. Der auf Raumtemperatur aufgetaute, filtrierte und vom Lösungsmittel befreite Reaktionsansatz besteht den IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zufolge ausschliesslich aus unumgesetztem **12**.

*Umsetzungen von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5\text{M}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{M} = \text{Mo}; \text{R} = \text{Me}_3, \text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) mit kondensiertem Selendampf*

*Umsetzung von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2]_2$  (**1**)*

Die Reaktion verläuft nach Gl. 5:



Wird nach beendeter Selenverdampfung der Reaktionsansatz im Metallverdampfer langsam auf Raumtemperatur aufgetaut, färbt sich die hellbraune Lösung oberhalb 0 °C tief grünbraun.

IR-spektroskopische Untersuchungen (Nujol/KBr) von bei verschiedenen Temperaturen aufgetauten Ansätzen zeigen, dass bei  $-10\text{ °C}$  weitgehend unverändertes Ausgangsprodukt vorliegt. Bei Temperaturerhöhung nehmen die für **13** charakteristischen Banden ( $\nu(\text{CO})$  2005,  $1945\text{ cm}^{-1}$ ) an Intensität zu, und zwischen  $15\text{--}20\text{ °C}$  sind nur noch Spuren des Ausgangsprodukts **1** vorhanden.

**13** kann durch Tieftemperaturchromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $-10\text{ °C}$  rein erhalten werden. Wie schon der vergleichbare Komplex **2**, ist auch **13** in Lösung nur unterhalb  $0\text{ °C}$  beständig. Wird der filtrierte Reaktionsansatz weiter bei Raumtemperatur gerührt, zeigt nach ca. 30 min eine schwache  $\nu(\text{M}=\text{O})$ -Bande im IR-Spektrum bei  $915\text{ cm}^{-1}$  die beginnende Bildung des Dicarbonylkomplexes **14** an (Gl. 5).

Die neuen Verbindungen **13** und **14** wurden durch Elementaranalyse, IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und FD-Massenspektren charakterisiert (Tab. 1).

**13** stimmt in seinen  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopischen Daten gut mit  $\text{Cp}^*\text{W}_2(\text{CO})_4\text{S}_3$  (**2**) überein: ein Signal für die  $\text{Cp}^*$ -Ringe bei 2.17 ppm und zwei  $\nu(\text{CO})$ -Banden im Lösungs-IR-Spektrum bei 2010 und  $1967\text{ cm}^{-1}$ ; im Festkörper-IR-Spektrum findet wiederum eine Aufspaltung der niederwelligen Bande statt.

Das Felddesorptionsmassenspektrum zeigt den erwarteten Molpeak bei  $m/e$  990; daneben treten noch die Bruchstücke der schrittweisen CO-Abspaltung sowie das Folgeprodukt **14** ( $m/e$  870) auf (Tab. 1).

In Einklang mit der  $18e^-$ -Regel lassen sich für **13** analog zu **2** drei Strukturvorschläge angeben (Fig. 1). Obwohl **13** kristallin erhalten wurde, reichte die Qualität der Kristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse nicht aus. Allerdings erhält man beim längeren Stehenlassen einer Lösung von **13** vereinzelte Kristalle, die mit Sicherheit nicht mit **13** identisch sind. Aufgrund der Röntgenstrukturanalyse handelt es sich dabei um eine Verbindung der Zusammensetzung  $[(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)(\text{CO})_2(\mu\text{-Se})\text{W}]_2$  (**13a**). Inzwischen konnten wir ein Derivat von **13a** auf anderem Wege herstellen und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisieren; es handelt sich dabei um  $(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)(\text{CO})_2\text{W}(\mu\text{-Se-Cr}(\text{CO})_5)_2\text{-W}(\text{CO})_2(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$ , bei dem die Brückenselenatome noch jeweils an eine  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe gebunden sind [13]. Obwohl die Kristallqualität von **13a** zu wünschen übrig liess, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Bei nur 993 Reflexen und einem Zellvolumen von  $12081.1\text{ Å}^3$  sowie 35 Atomen (ohne H-Atome) in der asymmetrischen Einheit konnten die Positionen der Atome der  $\text{W}_2\text{Se}_2$ -Einheit, der beiden permethylierten Cyclopentadienylringe und der jeweils zwei CO-Gruppen an den Wolframatomern ermittelt werden. **13a** enthält zusätzlich noch ein halbes Molekül Benzol pro  $[(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)(\text{CO})_2(\text{Se})\text{W}]_2$ -Einheit. Bei der Verfeinerung wanderten zwei der Carbonylkohlenstoffatome (C(2) und C(3)) auf die Wolframzentren zu, so dass die aus den Differenzfourier-Synthesen erhaltenen Positionen von C(2) und C(3) festgehalten werden mussten. Die Qualität des Kristallmaterials lässt lediglich die Diskussion des  $\text{W}_2\text{Se}_2$ -Fragmentes als sinnvoll erscheinen. Hohe Standardabweichungen bei den Bindungsparametern der leichteren Atome verbieten eine Interpretation derselben. Das  $\text{W}_2\text{Se}_2$ -Fragment ist nicht eben, die Ebene W(1), W(2), Se(1) und W(1), W(2), Se(2) bilden einen Winkel von  $74.6(2)^\circ$  miteinander. Der S(1)–Se(2) Abstand ( $327.7(8)\text{ pm}$ ) ist sehr viel grösser als die Summe der

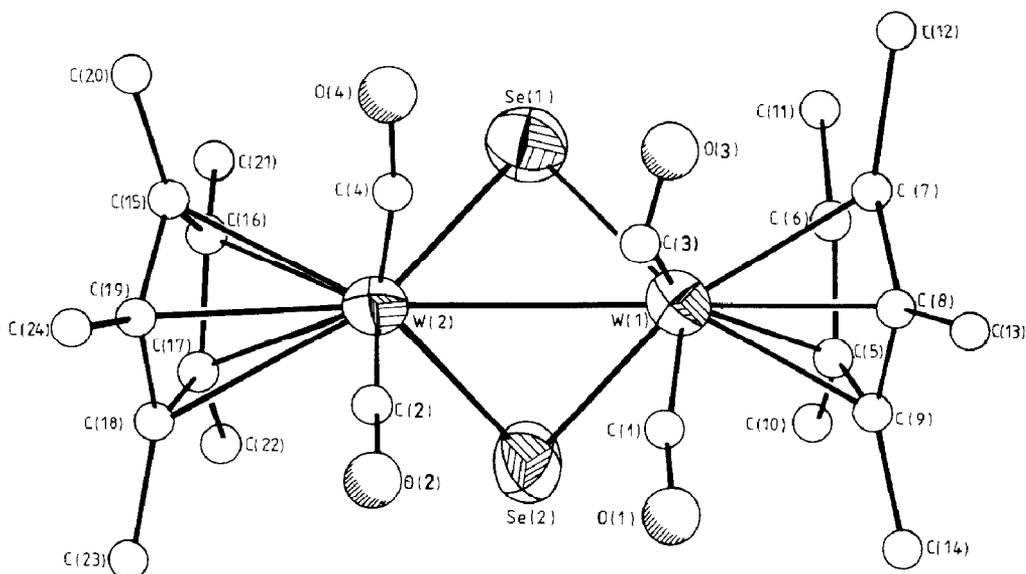


Fig. 2. Struktur von  $(C_5(CH_3)_5)(CO)_2W(\mu-Se)_2W(CO)_2(C_5(CH_3)_5)$  (**13a**) im Kristall.

Kovalenzradien (117 pm) und schliesst somit eine Selen–Selen Bindung aus. Die Wolfram–Selen-Bindungen entsprechen mit im Mittel 256.8(7) pm (Tab. 3) Einfachbindungen, wenn man für die Summe der Kovalenzradien 258 pm [14] + 117 pm [14] zugrunde legt.

Der W(1)–W(2) Abstand liegt mit 306.8(4) pm im Einfachbindungsbereich; der Diamagnetismus von **14** fordert ebenfalls eine W–W-Wechselwirkung. Hierzu passen die Winkel an den Brückenselenatomen Se(1) und Se(2), die mit 73.3(2) bzw. 73.4(2)° das Dahl-Kriterium erfüllen. Die Ebenen der permethylierten Cyclopentadienylringe (C(5)–C(9) bzw. C(15)–C(19)) bilden einen Winkel von 33(1)° miteinander. Wie oben erwähnt ist im Kristall pro zwei Moleküle **13a** ein Molekül Benzol. Letzteres ist um ein kristallographisch bedingtes Symmetriezentrum angeordnet, so dass nur eine Hälfte des Benzolmoleküls (C(30)–C(32)) ermittelt werden musste. **13a** entspricht dem Primäraddukt II (Schema 1).

Tabelle 2 gibt die Atomkoordinaten von **13a** wieder, ausgesuchte Bindungslängen und Bindungswinkel finden sich in Tab. 3. Der Di( $\mu$ -Selenido)dicarbonyloxokomplex **14** zeigt im  $^1H$ -NMR-Spektrum erwartungsgemäss zwei Signale bei 2.00 und 2.17 ppm im Verhältnis 1/1 (Tab. 1). Das IR-Spektrum weist im Festzustand zwei  $\nu(CO)$ -Schwingungen auf (1928, 1849  $cm^{-1}$ ) und zeigt grosse Ähnlichkeit mit dem der vergleichbaren Verbindung  $Cp^*_2W_2(CO)_2S_3$  (**3**); die  $\nu(M=O)$ -Schwingung erscheint bei 915  $cm^{-1}$  im erwarteten Bereich. Das FD-Massenspektrum schliesslich liefert den Molpeak bei  $m/e$  870; Die Isotopenverteilung stimmt gut mit der Simulation überein.

Die Umwandlung von **13** in **14** erfolgt im NMR-Röhrchen deutlich langsamer als die von **2** in **3**. Nach 24 h bei Raumtemperatur ist erst ein Drittel von **13** umgewandelt. Dabei wird ein Metallzentrum durch Sauerstoffspuren in den Lösungsmitteln unter Verdrängung von zwei Carbonyl- und einem Selenidoliganden oxidiert (vgl. Gl. 5).

Umsetzung von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5\text{Mo(CO)}_2]_2$  ( $R = \text{Me}$ , **7**;  $R = \text{H}$ , **11**)

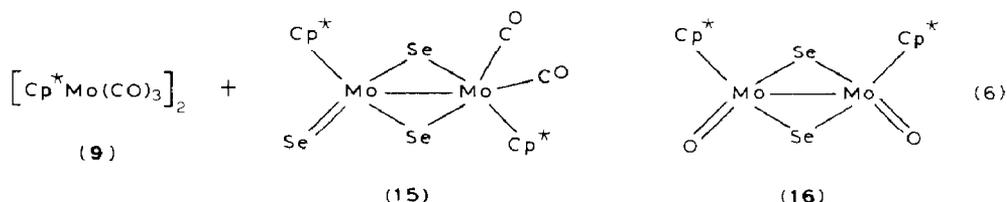
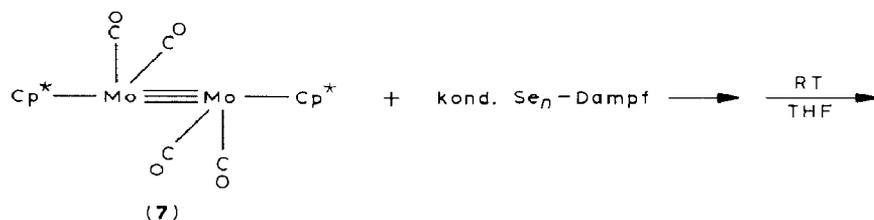
Die Umsetzung von **7** verläuft nach folgendem Reaktionsschema (s. Gl. 6). Wird der Reaktionsansatz im Metallverdampfer auf Raumtemperatur aufgetaut, färbt sich die hellbraune Lösung oberhalb 0 °C allmählich tief dunkelbraun. Es bildet sich **15**, das durch Tieftemperaturchromatographie von geringen Mengen **9**, **16** und Ausgangsprodukt **7** abgetrennt wird. Bei Reaktionsabbruch bei tieferer Temperatur (0–5 °C) findet sich ein Gemisch von **7** und **15**. Eine  $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 2020  $\text{cm}^{-1}$  weist auch hier wieder auf die kurzzeitige Bildung einer Additionsverbindung  $\text{Cp}^*\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{Se}_3$  hin, die aber nicht isoliert werden kann. **15** wandelt sich bei einem Kristallisationsversuch in einem argongefüllten Exsikkator bei Raumtemperatur oder auch bei Photolyse in THF/n-Hexan in *cis*- $\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-Se})_2$  (**16**) um.

Tabelle 2

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) sowie Temperaturfaktoren ( $\times 10^3$ ;  $U_{\text{equiv.}}^*$  für W, Se;  $U_{\text{isotrop.}}$  für C, O) von **13a**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U^a$
W(1)	–336(1)	86(1)	1802(1)	49(1)*
W(2)	547(1)	–875(1)	2056(1)	51(1)*
Se(1)	453(3)	–296(3)	1097(2)	84(3)*
Se(2)	565(3)	162(3)	2461(3)	82(3)*
C(5)	–199(15)	1098(16)	1725(18)	43(14)
C(6)	–298(15)	879(16)	1148(18)	81(21)
C(7)	–856(15)	621(16)	1140(18)	76(20)
C(8)	–1102(15)	680(16)	1711(18)	67(18)
C(9)	–696(15)	975(16)	2073(18)	80(19)
C(10)	263(24)	1449(26)	1858(23)	72(19)
C(11)	51(21)	962(21)	532(20)	47(16)
C(12)	–1206(32)	326(31)	496(33)	136(29)
C(13)	–1761(24)	540(23)	1900(23)	67(19)
C(14)	–808(22)	1194(20)	2642(20)	46(16)
C(15)	1144(17)	–1594(15)	1746(17)	73(19)
C(16)	1484(17)	–1083(15)	1704(16)	44(15)
C(17)	1573(17)	–868(15)	2284(16)	39(15)
C(18)	1289(17)	–1247(15)	2684(16)	90(23)
C(19)	1023(17)	–1695(15)	2351(16)	87(22)
C(20)	1058(34)	–2059(33)	1313(34)	116(26)
C(21)	1870(25)	–814(27)	1195(28)	82(21)
C(22)	1990(26)	–354(25)	2434(25)	79(20)
C(23)	1333(29)	–1175(32)	3378(29)	111(26)
C(24)	243(31)	1648(31)	5076(31)	116(27)
C(30)	5047(36)	5006(39)	574(30)	110(25)
C(31)	5502(54)	4671(57)	200(67)	266(53)
C(32)	4437(45)	5283(44)	434(48)	182(40)
O(1)	–869(23)	–181(24)	2946(25)	164(22)
O(2)	–164(22)	–1242(21)	3151(20)	128(18)
O(3)	–1129(27)	–849(27)	1417(26)	190(24)
O(4)	5749(22)	2803(22)	1019(21)	129(18)
C(1)	–705	–219	2426	250
C(2)	162	–1021	2775	111
C(3)	–821	–477	1497	116
C(4)	–48	–1306	1683	148

<sup>a</sup>  $U_{\text{equiv.}}^* = 1/3$  Spur  $\tilde{U}$ .



**15** wurde durch Elementaranalyse, IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und FD-Massenspektren charakterisiert (Tab. 1). Die Identifizierung von **16** erfolgte durch IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrenvergleich mit den Literaturangaben [6] sowie eine Röntgenstrukturanalyse. **9** schliesslich wurde durch IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und FD-Massenspektren abgesichert [10].

IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **15** sind denen der vergleichbaren Verbindungen  $\text{Cp}^*\text{W}_2(\text{CO})_2\text{S}_3$  (**3**) und  $\text{Cp}^*\text{Mo}_2(\text{CO})_2\text{S}_3$  (**8**) sehr ähnlich: man erhält zwei Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 1.94 und 2.02 ppm; das IR-Spektrum zeigt das gewohnte Zweibandmuster für die  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen.

Die völlige spektroskopische Analogie zu den Verbindungen **3** und **8** lässt für **15** keine andere Formulierung als die eines Di( $\mu$ -selenido)dicarbonylselenidokomplexes zu, auch wenn ein endständiger Selenidoligand bislang noch nicht strukturell

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) von **13a**

W(1)–W(2)	306.8(4)	W(1)–Se(1)	257.8(7)
W(1)–Se(2)	256.8(7)	W(1)–C(3)	105.1(2)
W(1)–C(1)	189.1(2)	W(2)–Se(2)	256.6(7)
W(2)–Se(1)	256.0(6)	W(2)–C(2)	188.6(2)
W(2)–C(4)	189.5(2)	O(2)–C(2)	124.8(48)
O(1)–C(1)	119.6(56)	O(4)–C(4a)	126.9(50)
O(3)–C(3)	112.9(64)		
W(2)–W(1)–Se(1)	53.1(2)	W(2)–W(1)–Se(2)	53.3(2)
Se(1)–W(1)–Se(2)	79.1(2)	Se(1)–W(1)–C(1)	136.3(2)
W(2)–W(1)–C(1)	87.4(1)	W(1)–W(2)–Se(1)	53.6(2)
Se(2)–W(1)–C(1)	92.0(2)	Se(1)–W(2)–Se(2)	79.5(2)
C(1)–W(1)–C(1)	71.6(1)	W(1)–W(2)–C(2)	88.8(1)
W(1)–W(2)–Se(2)	53.3(2)	Se(1)–W(2)–C(2)	82.3(2)
Se(1)–W(2)–C(2)	141.9(2)	C(2)–W(2)–C(4)	87.2(1)
W(1)–Se(1)–W(2)	73.3(2)	W(1)–Se(2)–W(2)	73.4(2)
W(2)–C(16)–C(15)	68.8(9)	W(2)–C(16)–C(17)	75.5(9)

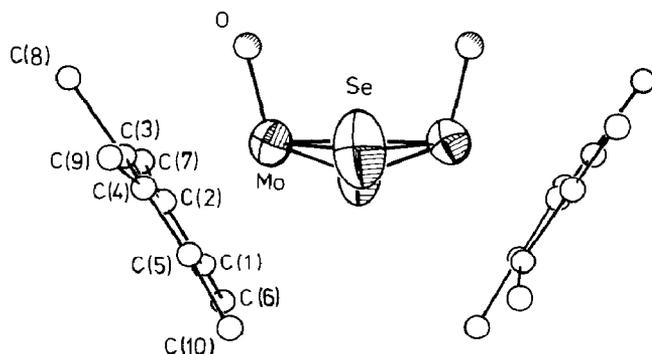


Fig. 3. Struktur von *cis*-[(C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)MoSeO]<sub>2</sub> (**16**) im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Der besseren Übersicht halber ist nur einer der beiden statistisch verteilten C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>-Ringe gezeichnet.

gesichert werden konnte. Dass es sich bei **15** nicht um den zu **14** analogen Oxokomplex Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O handelt, kann wegen des Fehlens der ν(M=O)-Bande im IR-Spektrum und aufgrund des FD-Massenspektrums als sicher gelten. Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(μ-Se)<sub>2</sub> (**16**) war bereits bei der thermischen Reaktion von **7** mit Selen erhalten worden [6]; durch eine Röntgenstrukturanalyse konnte nun die *cis*-Konfiguration gesichert werden.

Tabelle 4

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) sowie Temperaturfaktoren ( $\times 10^3$ ;  $U_{\text{equiv.}}^*$  für Mo, Se;  $U_{\text{isotrop.}}$  für C, O) von **16**

Atom	x	y	z	$U^a$
Mo	646(1)	3460(1)	1798(1)	48(1)*
Se	1473(1)	3189(2)	3329(1)	82(1)*
O	816(8)	4754(8)	1622(6)	75(3)*
C(1)	366	2071	658	62
C(2)	637	3009	264	60
C(3)	1784	3351	713	56
C(4)	2221	2623	1384	74
C(5)	1345	1832	1350	47
C(6)	81(28)	925(26)	1132(21)	76(10)
C(7)	-590(25)	2733(25)	-327(18)	57(9)
C(8)	1783(23)	4365(21)	85(17)	45(7)
C(9)	3593(27)	3491(29)	1745(20)	78(10)
C(10)	2668(29)	1361(27)	2340(20)	80(11)
C(1a)	492	2569	438	41
C(2a)	1422	3319	521	88
C(3a)	2345	3028	1236	80
C(4a)	1985	2098	1595	35
C(5a)	840	1815	1102	50
C(6a)	-727(29)	1280(26)	423(22)	82(11)
C(7a)	-142(33)	3464(34)	-454(23)	101(12)
C(8a)	2735(37)	4075(34)	683(27)	126(16)
C(9a)	3528(32)	2262(31)	2085(24)	96(12)
C(10a)	1396(31)	687(29)	1937(22)	93(12)

<sup>a</sup>  $U_{\text{equiv.}}^* = 1/3$  Spur  $\tilde{U}$ .

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungslängen (pm) sowie -winkel ( $^{\circ}$ ) von **16**

Mo–Se	243.1(2)	Mo–O	169.8(11)
Mo–Mo(a)	293.9(3)		
Se–Mo(a)	242.2(2)		
Se–Mo–O	105.7(3)	Mo–Se–Mo(a)	74.6(1)
Mo(a)–Mo–Se(a)	52.9(1)		

**16** besitzt eine kristallographisch bedingte zweizählige Drehachse, wobei die Drehachse die Mitte der Mo–Mo-Achse durchsticht. Damit mussten lediglich die Positionen der Atome einer Molekülhälfte bestimmt werden, die restlichen ergeben sich durch Symmetrieoperation.

Die beiden Molybdänzentren sind durch zwei Selenidoliganden verknüpft, sie sind jeweils durch einen permethylierten Cyclopentadienylring und durch einen endständigen Oxoliganden koordiniert. Die 18-Elektronenregel erfordert zusätzlich eine Mo–Mo-Bindung, dies steht im Einklang mit einem Mo–Mo-Abstand von 293.9(3) pm. Die Molybdänatome erfüllen die 18-Elektronenregel dann, wenn die beiden Brücken-Selen-Atome jeweils als 4-Elektronendonoren gerechnet werden. Ein weiteres Indiz für eine Mo–Mo-Bindung ergibt sich nach Dahl aus dem Mo–Se–Mo-Winkel von  $74.6(1)^{\circ}$ . Die beiden Molybdän- und Selenatome liegen nicht in einer Ebene; der Winkel, den die beiden Ebenen Mo, Mo', Se und Mo, Mo', Se' miteinander bilden, beträgt  $20.8(1)^{\circ}$ . Die Cp\*-Ringe und die beiden Oxoliganden liegen jeweils *cis* zueinander, dabei bilden die Ebenen der Cyclopentadienylringe einen Winkel von  $113(1)^{\circ}$ . Die Mo–O-Achse schneidet die Mo–Mo'-Achse unter einem Winkel von  $77.3(1)^{\circ}$ , die Mo–O die Mo'–O'-Achse unter einem Winkel von  $25.4(5)^{\circ}$ . Die Molybdänzentren haben von den Ringebenen einen Abstand von jeweils 209 pm.

Die Mo–Se-Abstände sind mit 243.1(2) bzw. 242.2(2) pm deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien mit 257 pm, sie sind auch wesentlich kürzer als die entsprechenden W–Se-Abstände in **13a**. Die Mo–O-Abstände sind mit 170(1) pm als Doppelbindungsabstände einzustufen. Tabelle 4 gibt die Lageparameter, Tab. 5 ausgewählte Bindungslängen und -winkel wieder.

Die Frage, ob das Dimer **9** bei der Reaktion entsteht oder als Verunreinigung dem Ausgangsprodukt entstammt, konnte auch hier nicht geklärt werden.

Auch im Fall des Selens ist es also möglich, durch Umsetzung kondensierter Dämpfe Reaktionen mit den Metall–Metall-Dreifachbindungen in **1** und **7** bereits bei tieferer Temperatur durchzuführen. Wiederum bestätigt sich, dass die entstehenden Carbonylwolframkomplexe thermisch stabiler als ihre Molybdänanaloga sind; während bei W das einfache Additionsprodukt an die Dreifachbindung  $\text{Cp}^*_2\text{W}_2(\text{CO})_4\text{Se}_3$  isoliert werden kann, kann es für Mo nur nachgewiesen werden. Warum die Folgereaktion dann bei Wolfram zu  $\text{Cp}^*_2\text{W}_2(\text{CO})_2\text{Se}_2\text{O}$ , bei Molybdän aber zu  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_2\text{Se}_3$  führt, ist noch unklar.

Die Umsetzung von  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$  (**11**) [15] mit kondensiertem  $\text{Se}_n$ -Dampf wurde analog der von **7** durchgeführt. Der auf Raumtemperatur aufgetaute Reaktionsansatz zeigt im Gegensatz zur analogen Schwefelumsetzung noch IR-Banden im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich. Bei der chromatographischen Aufarbeitung können aber ausser

$[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  [16] keine weiteren Verbindungen rein erhalten werden; offenbar findet während der Chromatographie eine Zersetzung und/oder eine Umwandlung der ursprünglichen Reaktionsprodukte statt.

*Umsetzungen von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5\text{M}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{M} = \text{Mo}$ ;  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{M} = \text{W}$ ) mit kondensiertem Tellurdampf*

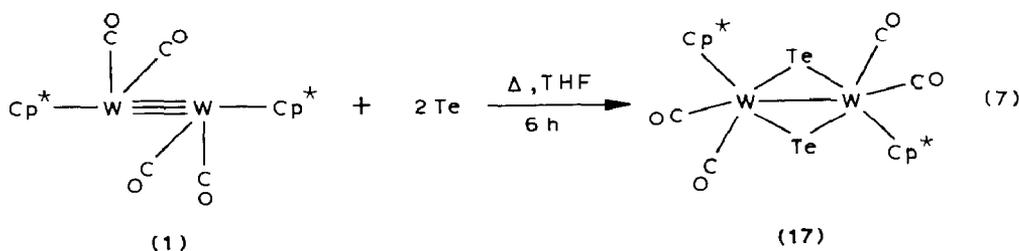
Die auf Raumtemperatur aufgetauten, filtrierten und vom Lösungsmittel befreiten Ansätze mit **1**, **7** und **11** enthalten nur unumgesetztes Ausgangsprodukt; eine Reaktion fand nicht statt. Führt man dagegen die aufgetauten Ansätze in einen kleineren Kolben über und kocht 3 h am Rückfluss, kommt eine Reaktion in Gang.

Die entstehenden Produkte sind also auch durch direkte thermische Reaktion der Dreifachbindungen mit gepulvertem grauem Tellur zugänglich. Daher wurde diese weitaus einfachere Methode für alle weiteren Ansätze angewandt.

Im Metallverdampfer verdampftes und auf eine Substratmatrix kondensiertes Tellur zeigt also gegenüber thermischen Umsetzungen mit gepulvertem Tellur keine erhöhte Reaktivität; dieses Verhalten unterscheidet sich deutlich von dem des Schwefels und Selens.

*Umsetzung von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2]_2$  (**1**)*

Die Reaktion verläuft gemäss Gl. 7:



Wird **1** mit einem Überschuss an gepulvertem Tellur 6 h lang in THF zum Sieden erhitzt, färbt sich die hellbraune Lösung intensiv grün, und der neuartige Di( $\mu$ -Telluro)komplex **17** entsteht.

**17** ist in Lösung äusserst instabil und zersetzt sich unter Tellurabspaltung selbst auf Trockeneis. Auch bei chromatographischer Reinigung bei Tieftemperatur ( $-25^\circ\text{C}$ ) findet teilweise Zersetzung statt.

**17** wurde durch Elementaranalyse, IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und FD-Massenspektren charakterisiert (Tab. 1). Eine Kristallisation war wegen der Instabilität in Lösung nicht möglich.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt in Lösung ein Signal bei 2.17 ppm, was den symmetrischen Bau der Verbindung bestätigt. Im IR-Spektrum ist das erwartete Zweibandmuster für die vier paarweise symmetrisch angeordneten Carbonylgruppen zu sehen; die Lage der Banden weist auf das Vorhandensein einer Metall-Metall-Bindung hin. Das FD-Massenspektrum zeigt den Molpeak bei  $m/e$  1010, dessen Isotopenverteilung gut mit der Simulation übereinstimmt.

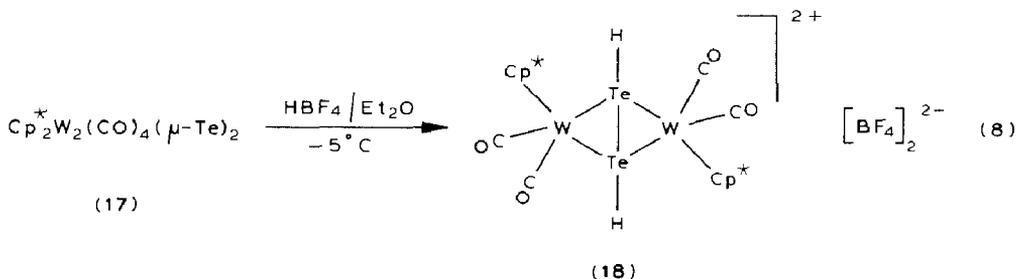
Die durch Zersetzung von **17** entstehenden braunen Produkte besitzen zu höheren Wellenzahlen (bis  $2000 \text{ cm}^{-1}$ ) hin verschobene  $\nu(\text{CO})$ -Banden; dies deutet auf eine Spaltung der Metall-Metall-Bindung hin.

Monoadditionsprodukte von Tellur an Metall-Metall-Mehrfachbindungen wurden bereits von Herrmann für die Doppelbindungen in  $[\text{Cp}^*\text{M}(\mu\text{-CO})]_2$  ( $\text{M} =$

Co, Rh) beschrieben [17]. Hier liegt nun das erste Beispiel einer zweifachen Te-Addition an eine M–M-Dreifachbindung vor.

#### Folgereaktion von 17 mit $\text{HBF}_4$

Eine frisch hergestellte und chromatographisch gereinigte etherische Lösung von 17 wird mit einem Überschuss an etherischer 5%iger  $\text{HBF}_4$  gemäss Gl. 8 umgesetzt:



Nach der Reinigung und Umkristallisation bildet die neue salzartige Verbindung 18 orangefarbene Kristalle, die durch Elementaranalyse, IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sowie eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden (Tab. 1).

Im IR-Spektrum von 18 sind die  $\nu(\text{CO})$ -Banden durch den Abzug von Elektronendichte von den Metallzentren – durch die zweifach positiv geladene  $\text{Te}_2\text{H}_2$ -Brücke – und der damit verbundenen Schwächung der Rückbindung gegenüber denen des Di( $\mu$ -Telluro)komplexes 17 zu höheren Wellenzahlen verschoben. Derselbe Effekt bewirkt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung der Methylprotonen der  $\text{Cp}^*$ -Liganden. Die  $\text{TeH}$ -Protonen sind im NMR-Spektrum nicht auffindbar [8]. Offensichtlich findet hier ein H/D-Austausch mit dem verwendeten Lösungsmittel  $\text{CD}_3\text{OD}$  statt. Die Aufnahme des Spektrums in einem anderen Lösungsmittel scheitert aber an der schlechten Löslichkeit der Substanz. 18

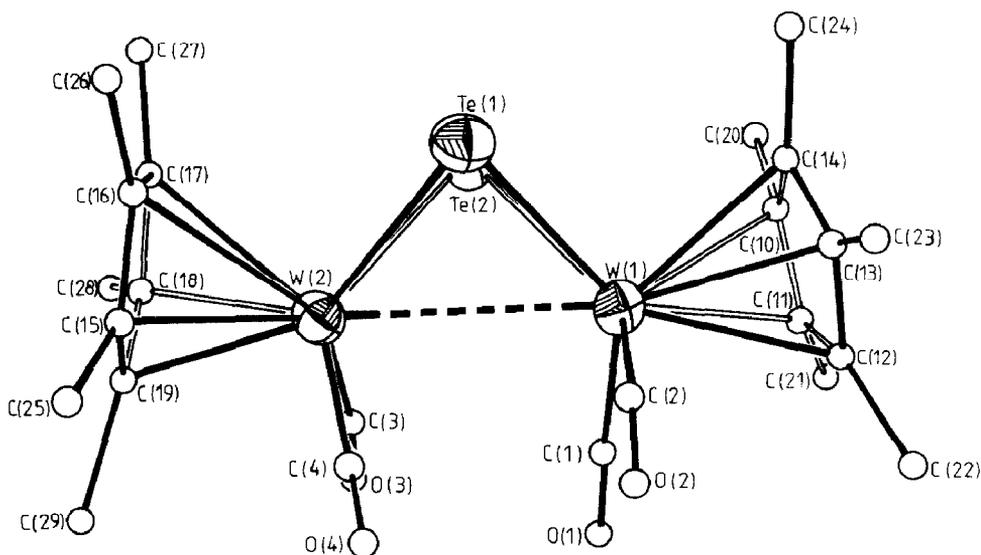


Fig. 4. Struktur der Komplexkationen  $[(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)(\text{CO})_2\text{W}(\mu\text{-Te}_2\text{H}_2)\text{W}(\text{CO})_2(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)]^{2+}$  (18) im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 6

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Temperaturfaktoren ( $\times 10^3$ ;  $U_{\text{equiv}}^*$  für W, Te;  $U_{\text{isotrop}}$  für C, B, F) von 18

Atom	x	y	z	U
W(1)	5145(1)	2022(1)	1452(1)	32(1) <sup>*</sup>
W(2)	3513(1)	701(1)	1858(1)	31(1) <sup>*</sup>
Te(1)	3125(2)	2114(1)	2217(1)	42(1) <sup>*</sup>
Te(2)	5213(2)	1458(1)	3082(1)	42(1) <sup>*</sup>
C(1)	14365(21)	1758(13)	245(15)	33(6) <sup>*</sup>
O(1)	13979(17)	1698(10)	-509(12)	65(6)
C(2)	6417(30)	1314(18)	1313(20)	75(10)
O(2)	7251(17)	961(10)	1294(11)	62(6)
C(10)	15034(22)	3301(12)	1474(16)	33(6)
C(11)	15238(22)	3106(13)	677(15)	35(7)
C(12)	16410(25)	2744(15)	815(18)	55(8)
C(13)	16849(23)	2760(14)	1773(16)	46(8)
C(14)	15943(24)	3095(15)	2109(16)	49(8)
C(15)	3422(22)	-429(13)	2405(16)	42(7)
C(16)	3271(20)	13(12)	3109(14)	27(6)
C(17)	2229(21)	402(13)	2025(15)	35(7)
C(18)	1584(22)	188(14)	1956(15)	37(7)
C(19)	2397(24)	-350(15)	1735(17)	50(8)
C(3)	2560(25)	827(15)	656(18)	55(8)
O(3)	1906(17)	864(11)	-17(13)	72(6)
C(4)	4769(27)	165(17)	1304(19)	59(9)
O(4)	5360(21)	-152(13)	986(15)	93(8)
C(20)	3925(26)	3808(15)	1571(19)	70(10)
C(21)	4491(29)	3382(18)	-233(19)	85(11)
C(22)	7200(25)	2557(17)	197(18)	64(9)
C(23)	8171(27)	2565(18)	2220(20)	83(11)
C(24)	6165(27)	3341(16)	3037(18)	71(10)
C(25)	4365(26)	-1045(16)	2535(19)	67(9)
C(26)	3991(26)	21(17)	4028(17)	67(9)
C(27)	1591(30)	901(17)	3365(22)	95(12)
C(28)	318(30)	346(17)	1494(21)	90(11)
C(29)	2074(26)	-820(16)	898(18)	67(9)
B(1)	10544(40)	2596(24)	10401(28)	75(13)
F(1)	9826(18)	2225(11)	7689(12)	104(7)
F(2)	11728(17)	2597(10)	10180(12)	94(6)
F(3)	10560(18)	2305(11)	11124(13)	105(7)
F(4)	10059(19)	3268(12)	10273(13)	117(8)
F(5)	7502(38)	641(26)	3291(31)	167(16)
F(6)	8978(31)	-40(19)	3553(22)	122(12)
F(7)	7275(42)	-401(29)	2918(32)	186(19)
B(2)	7649(115)	80(73)	3382(80)	382(73)
F(8)	8294(53)	-167(34)	4330(38)	181(23)
F(9)	7368(62)	-641(39)	3746(54)	200(27)
F(10)	7314(55)	342(32)	4027(39)	172(22)

<sup>a</sup>  $U_{\text{equiv}}^* = 1/3 \text{ Spur } \tilde{U}$ .

wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Fig. 4). Danach liegt ein zweikerniges symmetrisches, zweifach positiv geladenes Komplexkation vor, in dem die beiden Wolframzentralatome jeweils durch zwei CO-Gruppen und einen per-methylierten Cyclopentadienylring koordiniert sind. Geht man davon aus, dass –

Tabelle 7

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **18**

W(1)–Te(1)	275.2(2)	W(1)–Te(2)	275.3(2)
W(1)–C(2)	196.6(34)	W(1)–C(1)	197.3(22)
W(2)–Te(2)	276.7(2)	W(2)–Te(1)	273.4(2)
W(2)–C(3)	197.3(26)	W(2)–C(4)	204.4(33)
Te(1)–Te(2)	270.2(2)	C(1)–O(1)	118.6(29)
C(4)–O(4)	107.6(41)	C(2)–O(2)	113.4(39)
B(1)–F(1)	140.6(44)	C(3)–O(3)	114.8(31)
B(1)–F(3)	125.4(50)	B(1)–F(2)	142.0(51)
		B(1)–F(4)	135.5(49)
Te(1)–W(1)–Te(2)	58.8(1)	Te(1)–W(11)–C(2)	138.8(10)
Te(2)–W(1)–C(2)	88.3(9)	Te(1)–W(1)–C(1)	102.0(7)
Te(2)–W(1)–C(1)	136.2(7)	C(2)–W(1)–C(1)	84.5(11)
Te(1)–W(2)–Te(2)	58.8(1)	C(15)–W(2)–C(16)	35.0(8)
Te(2)–W(2)–C(16)	83.0(5)	Te(2)–W(2)–C(17)	94.7(5)
Te(1)–W(2)–C(17)	87.2(6)	C(16)–W(2)–C(17)	32.9(7)
C(15)–W(2)–C(17)	57.2(9)	Te(2)–W(2)–C(18)	130.2(6)
Te(1)–W(2)–C(18)	101.0(6)	C(16)–W(2)–C(18)	58.4(7)
C(15)–W(2)–C(18)	59.5(9)	Te(1)–W(2)–C(19)	136.8(7)
C(17)–W(2)–C(18)	36.0(8)	C(15)–W(2)–C(19)	35.2(8)
Te(2)–W(2)–C(19)	139.7(6)	Te(1)–W(2)–C(3)	90.5(8)
C(16)–W(2)–C(19)	57.8(8)	Te(2)–W(2)–C(4)	97.1(8)
Te(2)–W(2)–C(3)	138.7(8)	C(3)–W(2)–C(4)	85.4(12)
Te(1)–W(2)–C(4)	134.8(9)	W(1)–Te(1)–Te(2)	60.6(1)
W(1)–Te(1)–W(2)	70.9(1)	W(1)–Te(2)–W(2)	70.4(1)
W(2)–Te(1)–Te(2)	61.2(1)	W(2)–Te(2)–Te(1)	60.0(1)
W(1)–Te(2)–Te(1)	60.6(1)	W(1)–C(2)–O(2)	171.6(28)
O(1)–C(1)–W(1)	172.5(22)	W(2)–C(4)–O(4)	174.6(25)
W(2)–C(3)–O(3)	172.8(25)	F(10)–B(1)–F(3)	114.0(35)
F(1)–B(1)–F(2)	101.4(32)	F(1)–B(1)–F(4)	101.2(28)
F(2)–B(1)–F(3)	112.6(31)	F(3)–B(1)–F(4)	117.5(38)
F(2)–B(1)–F(4)	108.4(33)		

analog zu  $[(C_5H_5)(CO)_3Cr]_2Te$  [8] – die Protonierung an den beiden Telluratomen erfolgt, werden die beiden Wolframzentren noch zusätzlich durch einen  $Te_2H_2^{2+}$ -Liganden verbrückt, wobei die Te–Te-Bindung senkrecht zu der W–W-Achse steht. Dieser Ligand sollte insgesamt als 6-Elektronendonator fungieren. Die Metallatome in **18** würden dann der 18-Elektronenregel gehorchen, ohne dass eine zusätzliche Wolfram–Wolfram-Wechselwirkung angenommen werden müsste, auch wenn die W–W-Bindungslänge mit 318.4(1) pm im Bereich einer W–W-Einfachbindung liegt. Der “kurze” Abstand würde dann durch den sterischen Anspruch des  $Te_2H_2^{2+}$ -Brückenliganden verständlich. Der Te–Te-Abstand des Liganden beträgt 270.2(2) pm, die Summe der Kovalenzradien (137 pm [14]), 274 pm, d.h. hier muss eine Te–Te-Einfachbindung angenommen werden. Als Einfachbindungsabstände sind auch die W–Te-Abstände mit im Mittel 274.1(2) pm anzusehen [14]. Im Erwartungsbereich liegen die W–C(carbonyl)- (Mittel 199(3) pm), die W–C(Cp-Ring)- (Mittel 234(3) pm), die C–O- (Mittel 114(4) pm) sowie die C–C-Abstände der Ringkohlenstoffatome (Mittel 140(4) pm). Die Ebenen der beiden Cp\*-Ringe (C(10) ··· C(14) und C(15) ··· C(10)) bilden einen Winkel von 22(1)° miteinander. Der Te(1)–Te(2) Vektor steht mit 90.6(1)° senkrecht auf dem W(1)–W(2) Vektor.

Als Gegenionen zum Komplexkation liegen in **18** zwei  $\text{BF}_4^-$ -Anionen vor. Von diesen ist eines statistisch verteilt, wobei mehrere F-Atome mit unterschiedlichen Gewichten das B(2) Zentralteilchen umgeben.

Die Atomkoordinaten werden in Tab. 6, Bindungswinkel und Bindungsabstände in Tab. 7 mitgeteilt.

*Umsetzung von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2]_2$  (**19**)*

Erhitzt man eine Mischung von **19** mit einem Überschuss an gepulvertem Tellur 6 h lang in THF zum Sieden, färbt sich die hellbraune Lösung tief grünbraun. Durch Tieftemperaturchromatographie erhält man den bereits von Herrmann beschriebenen Komplex  $\{[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2(\mu\text{-Te})\}$  (**20**) [8] neben geringen Mengen anderer nicht identifizierter Substanzen. **20** wurde durch IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und FD-Massenspektren sowie Vergleich mit den Literaturangaben [8] identifiziert.

Für die zu **20** völlig analoge Chromverbindung  $\{[\text{CpCr}(\text{CO})_3](\mu\text{-Te})\}$  wurde von uns bereits eine Röntgenstrukturanalyse mitgeteilt [8].

*Umsetzung von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{R}_4\text{R}'\text{M}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{R}, \text{R}' = \text{Me}, \text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ;  $\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{M} = \text{Mo}$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{CH}_3, \text{M} = \text{Mo}$ )*

Erhitzt man  $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$  (**12**) in THF oder Toluol mehrere Stunden am Rückfluss mit einem vierfachen Überschuss an gepulvertem Tellur, findet keine Reaktion statt; es kann nur unumgesetztes Ausgangsprodukt aus dem Reaktionsmedium zurückgewonnen werden.

**12** ist also im Vergleich zu den analogen W- und Mo-Verbindungen gegenüber Chalkogenen wesentlich reaktionsträger. Bislang ist nur die Reaktion von **12** mit elementarem Schwefel unter stärkeren Reaktionsbedingungen bekannt, dagegen reagiert die entsprechende CpCr-Verbindung überhaupt nicht [3]. Nach Wachter begünstigen die Methylsubstituenten am Cyclopentadienylring in **12** die Reaktion mit elementarem Schwefel [18].

Die Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  (**7**) mit einem Überschuss an gepulvertem Tellur 6 h lang bei  $90^\circ\text{C}$  in Toluol ergibt eine tiefdunkelbraune Lösung. Durch Tieftemperaturchromatographie erhält man eine nicht bekannte Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{Cp}^*_3\text{Mo}_3(\text{CO})_4\text{Te}_3\text{O}$  (**21**) (C,H-Elementaranalyse und FD-Massenspektrum,  $m/e$  1205). IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen die Anwesenheit von CO- und Cp-Liganden; das Festkörper-IR-Spektrum (Nujol/KBr) besitzt zusätzlich eine kleine Bande bei  $730\text{ cm}^{-1}$ , ein Hinweis auf eine  $\nu(\text{M-O-M})$ -Schwingung.

Eine Kristallisation gelang wegen der ausserordentlich guten Löslichkeit von **21** (selbst in n-Hexan) nicht. Ohne Strukturanalyse aber sind keine weiteren Aussagen über Zusammensetzung und Bau der Verbindung möglich.

Führt man die Umsetzung von **7** mit überschüssigem Tellur in THF statt in Toluol aus, so erhält man bei Tieftemperaturchromatographie mehrere braune Fraktionen. Alle zeigen  $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum, aber auch hier gelang es nicht, von einer der Verbindungen Kristalle zu erhalten.

Wird **7** mit überschüssigem Te einige Stunden lang in Diglyme gekocht, findet im Gegensatz zu den Umsetzungen in THF und Toluol keine Reaktion statt.

Die Umsetzung von  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$  (**11**) und von  $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  (**11a**,  $\text{Cp}' = \text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ) mit überschüssigem Tellur in siedendem THF (10–12 h) führt nach Tieftemperaturchromatographie zu zwei noch unbekanntem Verbindungen. Als erste Fraktion wird  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  (bzw.  $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ ) eluiert; es folgen eine

grünbraune und als Hauptprodukt eine violette Fraktion. Beide werden durch IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und FD-Massenspektren beschrieben, sie konnten jedoch nicht eindeutig identifiziert werden.

Im FD-Massenspektrometer findet offenbar eine thermische Zersetzung der Verbindungen statt, so dass eine ganze Reihe von Bruchstücken erhalten wird. Beide Verbindungen zeigen ein höchstes Signal bei  $m/e$  1236, das einem Cluster der Zusammensetzung  $\text{Cp}_4\text{Mo}_4(\text{CO})_3\text{Te}_4$  ( $m/e$  1240) zugeordnet werden kann. Möglicherweise besitzen also beide Produkte dieselbe Zusammensetzung, aber unterschiedliche Strukturen mit je zwei äquivalenten und zwei nicht äquivalenten Metallzentren.

Das IR-Spektrum der violetten Verbindung besitzt  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen im Bereich  $2000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ . Die  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der grünbraunen Verbindung dagegen liegen im Bereich von  $1830\text{--}1940\text{ cm}^{-1}$ . Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beider Verbindungen zeigen drei Signale für die Cyclopentadienylringe im Verhältnis  $2/1/1$ , was auf vierkernige Clusterverbindungen hindeutet.

Das in grösserer Mengen als das grünbraune entstehende violette Produkt ist in Lösung instabil und zersetzt sich nach einiger Zeit auf Trockeneis unter Braunfärbung ohne zu kristallisieren.

## Experimenteller Teil

### *Allgemeine Arbeitstechnik*

Sämtliche Arbeiten wurden unter Inertgasatmosphäre ( $\text{N}_2$  oder Ar) in Schlenkgefässen bzw. entsprechend umgerüsteten Rundkolben durchgeführt. Geschlossene Apparaturen wurden mit Quecksilberrückschlagventilen versehen.

Die chromatographische Trennung der Substanzen erfolgte in evakuierbaren mit Kühlmantel versehenen Säulen unter strengem Luftabschluss. Als stationäre Phasen fanden Verwendung Aluminiumoxid, Aktivitätsstufe I, neutral, Korngrösse ca.  $0.05\text{--}0.2\text{ mm}$ ; Fa. Macherey-Nagel Nr. 81502 (ausgeheizt und mit Ar gesättigt); Kieselgel Silitech, Korngrösse ca.  $0.063\text{--}0.2\text{ mm}$ ; Fa. Woelm Nr. 0.2067; Kieselgel 60; Fa. Merck Art. 9385.

Präparativ verwendete Lösungsmittel wurden durch mehrtägiges Kochen am Rückfluss in besonderen Umlaufapparaten getrocknet und gleichzeitig mit Argon gesättigt.

IR-Spektren wurden in Lösung (NaCl-Küvette mit Distanzscheibe) oder als Nujol-Verreibung (KBr-Küvette) mit dem IR-Spektrophotometer 283 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen.

Zur Aufnahme von NMR-Spektren wurden die Messröhrchen mit einem Schlenkaufsatz versehen, so dass die Proben unter Argon gelöst und abgefüllt werden konnten. Die Aufnahme der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erfolgte an den Geräten Varian EM 360, Varian EM 390, Bruker HFX 90 und Bruker WH 300.

Die Aufnahme der Felddesorptionsmassenspektren erfolgte freundlicherweise auf dem Gerät Varian MAT 311A der Universität Regensburg, Fachbereich Chemie und Pharmazie.

Die C, H und S-Analysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts Heidelberg ausgeführt. Die Te-, F- und W-Werte wurden vom Mikroanalytischen Labor Pascher, Bonn, bestimmt.

### Allgemeine Versuchsbeschreibung

Der mit einem Überschuss des zu verdampfenden Elements bestückte Metallverdampfer eigener Bauart wird gründlich evakuiert und mit Argon belüftet. Dann wird das metallorganische Substrat in 20 ml THF gelöst, in eine mit einem Absperrventil versehene Spritze gezogen und die Spritzenadel durch einen den Einlassstutzen verschliessenden Gummistopfen gebohrt. Kühlt man nun den rotierenden Reaktionskolben mit Flüssigstickstoff, kann nach Öffnen des Spritzenventils das Substrat gleichmässig über die Kolbenwand verteilt in Lösungsmittelmatrix eingefroren werden. Nach Entfernen von Spritze und Gummistopfen wird der Einlassstutzen schnell mit einem Blindflansch verschlossen und die Apparatur ca. 45 min lang evakuiert bis die Hochvakuummesszelle etwa  $10^{-5}$  mbar anzeigt. Nun stellt man den Heizstrom nach und nach entsprechend dem jeweiligen Chalkogen ein (S 30 A,  $\sim 275^\circ\text{C}$ ; Se 40 A,  $\sim 400^\circ\text{C}$ ; Te 48 A,  $\sim 500^\circ\text{C}$ ). Nach einigen Minuten zeigt Druckanstieg auf etwa  $10^{-4}$  mbar die beginnende Verdampfung an, die bei Selen (Rotfärbung) und Tellur (Schwärzung) auch optisch verfolgt werden kann. Wenn nach 5–10 min die Verdampfung beendet ist (Druck wieder bei  $10^{-5}$  mbar), werden die Pumpen abgeschaltet und die Kühlfalle entleert und aufgetaut. Dann kann auch der Reaktionskolben langsam auf die gewünschte Temperatur gebracht und dabei nach und nach mit Argon belüftet werden. Schliesslich wird der Kolben unter leichtem Argonüberdruck abgenommen, schnell mit einem Aluminiumdeckel verschlossen und die Reaktionslösung über eine G4-Umkehrfritte filtriert. Das Lösungsmittel wird nach Spülen des Kolbens mit 15–20 ml THF ohne Erwärmung im Ölpumpenvakuum abgezogen.

#### I. Umsetzung mit kondensiertem Schwefeldampf

(1) *Darstellung von  $\text{Cp}^*\text{W}_2(\text{CO})_4\text{S}_3$  (2).* Ansatz: 340 mg (1.33 mmol)  $\text{S}_8$ ; 540 mg (0.72 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2]_2$  (1) in 20 ml THF.

Der Reaktionsansatz wird auf  $-5^\circ\text{C}$  aufgetaut (Eis/NaCl-Kühlung), über eine G4-Umkehrfritte filtriert und im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Dann löst man erneut in ca. 30 ml THF, rührt 40 min lang bei  $+10^\circ\text{C}$  (IR-spektroskopische Kontrolle des Reaktionsverlaufs) und zieht das Lösungsmittel wieder ab. Die chromatographische Aufarbeitung erfolgt nach Lösen in 7–10 ml Toluol über eine hexangefüllte  $2.5 \times 45$  cm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule bei  $-10^\circ\text{C}$ .

Mit Toluol als Laufmittel erhält man zunächst **4** als orangefarbene und **3** als grüne Fraktion. Mit Ether wird eine grünbraune Zone, die vorwiegend noch aus **3** besteht, eluiert. Mit THF schliesslich läuft nach einer geringen nicht identifizierten braunen Zone **2** als tiefviolette Fraktion von der Säule. Nach Umkristallisation aus Toluol/n-Hexan (1/4) bei  $-78^\circ\text{C}$  erhält man **2** als schwarzviolette leicht luftempfindliche Kristalle, die sich in polaren organischen Lösungsmitteln gut lösen. Die Lösungen sind luft- und temperaturempfindlich und wandeln sich bei Raumtemperatur rasch in **3** um. Ausbeute: 300 mg (50% bez. 1).

(2) *Darstellung von  $\text{Di}(\mu\text{-sulfido})(\text{dicarbonyl-}\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl-wolfram-}\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienylsulfidowolfram})(\text{W-W})$ ,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{W}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-S})_2\text{S}$  (3).* Wird der unter I(1) beschriebene Reaktionsansatz statt 40 min bei  $+10^\circ\text{C}$  eine Stunde lang bei Raumtemperatur ( $22^\circ\text{C}$ ) gerührt, ist **2** vollständig in **3** umgewandelt. Löst man das so erhaltene Gemisch in ca. 10 ml Toluol und chromatographiert über eine hexangefüllte wassergekühlte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule ( $1.5 \times 45$  cm), erhält man mit Toluol als Laufmittel **4** als orangefarbene erste und **3** als grüne

zweite Fraktion. Mit THF wird dann noch eine grünbraune dritte Zone, die aus einem Gemisch der Verbindungen **5a**, **5b** und **6** besteht, eluiert. Ausbeuten (bez. **1**): 50 mg (60%) **3**, 15 mg (2.5%) **4**. **3** Fp. > 300 °C, löslich in polaren organischen Lösungsmitteln; die Lösungen sind luftempfindlich.

**3**: Gef.: C, 33.40; H, 3.88; S, 11.94.  $C_{22}H_{30}O_2S_3W_2$  (790.37) ber.: C, 33.43; H, 3.83; S, 12.17%.

(3) *Darstellung von Di(μ-sulfido)(dicarbonyl-η<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienylmolybdän-η<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienylsulfidomolybdän(Mo–Mo), (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(μ-S)<sub>2</sub>S (**8**).* Ansatz: 340 mg (1.33 mmol) S<sub>8</sub>; 560 mg (0.97 mmol) [Cp\*Mo(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in 20 ml THF.

Der Reaktionsansatz wird auf –5 °C aufgetaut, filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Dann löst man in 30 ml THF und rührt 90 min lang bei +10 °C (zwischen durch IR-spektroskopische Kontrolle). Zur Trennung wird der Ansatz in 10 ml Toluol gelöst und über eine hexangefüllte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule bei –15 °C chromatographiert. Mit Toluol/Hexan 1/1 und reinem Toluol erhält man eine langgestreckte orange bis gelbe Fraktion, die aus **9** und überschüssigem Schwefel besteht. Mit Diethylether wird anschliessend **8** als dunkelbraune bis grünliche Zone eluiert.

Als Hauptproblem bei der Reinigung von **8** erwies sich die Abtrennung des stets vorhandenen Schwefelüberschusses. Durch weitere ein- bis zweimalige Chromatographie über eine Kieselgel 60-Säule (Hexan, 1.5 × 45 cm) bei –10 °C kann **8** in 5%iger Ausbeute rein erhalten werden.

**8** kristallisiert aus Toluol/n-Hexan bei –78 °C in Form brauner Nadeln, die sich in polaren organischen Lösungsmitteln gut lösen. Die Lösungen sind luft- und temperaturempfindlich, Ausbeute ca. 30 mg (5% bez. **7**).

(4) *Umsetzung von [η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**11**) mit kondensiertem Schwefeldampf.* Ansatz: 620 mg (2.42 mmol) S<sub>8</sub>; 450 mg (1.04 mmol) [CpMo(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in 20 ml THF.

Der auf Raumtemperatur aufgetaute, filtrierte und vom Lösungsmittel befreite Ansatz ist auch in polaren organischen Lösungsmitteln nur schwer löslich. Der rotbraune Rückstand **10a** wurde nach zweistündigem Rühren in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, zur Abtrennung überschüssigen Schwefels, durch eine C, H und S-Analyse charakterisiert, Fp. 203 °C (Zers.).

Gef.: C, 27.80; H, 2.93; S, 31.66. [CpMoS<sub>2</sub>]<sub>x</sub> ber.: C, 26.67; H, 2.24; S, 28.48%.

## II. Umsetzung mit kondensiertem Selendampf

(1) *Darstellung von Cp\*<sub>2</sub>W<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> (**13**).* Ansatz: 620 mg (7.85 mmol) Se; 540 mg (0.72 mmol) [Cp\*W(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**1**) in 20 ml THF.

Der Reaktionsansatz wird auf +5 °C aufgetaut, filtriert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Dann löst man in 10 ml kaltem Toluol und chromatographiert über eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule (Hexan, 2.5 × 45 cm) bei –15 °C. Mit Toluol wird als erste orangebraune Fraktion unumgesetztes **1** (ca. 200 mg) und wenig **4** gemeinsam eluiert; darauf folgt eine sehr geringe Menge einer grünen Zone, die nicht untersucht wurde. Geht man nun zu Diethylether als Laufmittel über, wird lediglich noch ein kleiner Rest der grünlichen Fraktion eluiert. Mit THF erhält man dann **13** als intensiv grüne Fraktion.

**13** ergibt aus Toluol/n-Hexan (1/3) bei –78 °C schwarzgrüne luftempfindliche Kristalle, die sich in polaren organischen Lösungsmitteln gut lösen; die Lösungen

sind luft- und temperaturempfindlich (Unwandlung in **14**). Ausbeute 150 mg (35% bez. umgesetztes **1**).

(2) *Darstellung von Di( $\mu$ -selenido)(dicarbonyl- $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienylwolfram-oxo- $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienylwolfram)(W-W), ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>W<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>( $\mu$ -Se)<sub>2</sub>O (**14**). Die einfachste Möglichkeit zur Darstellung von **14** ist die direkte Unwandlung von reinem **13** durch 45–60 minütiges Rühren bei Raumtemperatur (22°C) in Toluol und kurze Chromatographie über eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule (1.5 × 20 cm) bei –5°C mit Diethylether als Laufmittel.*

Auch bei Chromatographie eines nach II(1) hergestellten Reaktionsansatzes über eine wassergekühlte Säule kann, wenn der Ansatz kein Ausgangsprodukt mehr enthält, **14** erhalten werden.

Der Ansatz wird, in 10 ml THF gelöst, auf eine Säule (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Hexan, 2.5 × 45 cm) aufgetragen; mit Ether/Hexan 1/1 und reinem Ether erhält man **14** und wenig **4** als erste braungrüne Zone. Mit THF werden dann noch Mischungen von **13** und **14** eluiert. Nach nochmaliger Reinigung der ersten Fraktion über eine wassergekühlte Kieselgel 60 Säule (Hexan, 1.5 × 20 cm) mit THF/Hexan als Eluens, erhält man **14** schliesslich als grünbraunes Pulver. Ausbeute: 30 mg (5% bez. **1**). Löslich in polaren organischen Lösungsmitteln, die Lösungen sind luftempfindlich.

(3) *Darstellung von Di( $\mu$ -selenido)(dicarbonyl- $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienylmolybdän- $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienylselenidomolybdän)(Mo-Mo), ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>( $\mu$ -Se)<sub>2</sub>Se (**15**). Ansatz: 610 mg (7.73 mmol) Se; 530 mg (0.92 mmol) [Cp\*Mo(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**7**) in 20 ml THF.*

Der Reaktionsansatz wird auf Raumtemperatur aufgetaut, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Dann löst man in 10 ml Toluol und chromatographiert über eine wassergekühlte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule (Hexan, 1.5 × 45 cm). Mit Toluol/n-Hexan 1/1 wird als erste orangefarbene Fraktion **9** eluiert; darauf folgt mit Toluol **15** als braune Zone und eine geringe Menge einer nicht näher untersuchten grünen Fraktion. Mit Ether wird dann eine braune Zone erhalten, die wegen der geringen Menge nur durch ein IR-Spektrum charakterisiert werden konnte; danach könnte es sich um einen zu **14** analogen Oxokomplex Cp\*<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O handeln. Mit THF wird schliesslich noch der carbonylfreie Oxoselenidokomplex **16** als orangefarbene Zone eluiert.

**15** wird zur weiteren Reinigung mit Toluol über eine Kieselgel 60-Säule (Hexan, 1.5 × 40 cm) bei –5°C chromatographiert und ergibt aus Toluol/n-Hexan bei –78°C ein braunes Pulver. Ausbeute: 30 mg (ca. 5% bez. **7**). Löslich in polaren organischen Lösungsmitteln, die Lösungen sind luftempfindlich.

Wird von dem nicht chromatographierten Reaktionsansatz das Lösungsmittel in einem kleinen argongefüllten Exsikkator abgedampft, erhält man **16** in Form orangefarbener Kristalle.

**16** entsteht ebenfalls, wenn 100 mg des nicht chromatographierten Reaktionsansatzes in 400 ml THF/n-Hexan 1/1 in einer Tauchlampenphotolyseapparatur 30 min lang bestrahlt werden.

(4) *Umsetzung von [ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**11**) mit kondensiertem Selendampf. Ansatz: 610 mg (7.73 mmol) Se; 520 mg (1.20 mmol) [CpMo(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in 20 ml THF.*

Der auf Raumtemperatur aufgetaute Ansatz wird filtriert und das Lösungsmittel an der Ölpumpe abgezogen. Dann löst man in 10 ml THF und chromatographiert über eine hexangefüllte wassergekühlte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule. Mit Toluol als Laufmittel erhält man [CpMo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> als langgestreckte rote Zone. Mit THF und Methanol

erhält man schliesslich drei schlecht getrennte braune Zonen, die im IR-Spektrum keine  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen mehr zeigen und sich auch in polaren organischen Lösungsmitteln nur schlecht lösen; sie konnten nicht weiter charakterisiert werden.

### III. Umsetzungen mit kondensiertem Tellurdampf

(1) Umsetzungen von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ ,  $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2]_2$ . Ansätze: 620 mg (4.86 mmol) Te, 530 mg (1.22 mmol)  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$  in 20 ml THF. 550 mg (4.31 mmol) Te, 500 mg (0.87 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  in 20 ml THF. 550 mg (4.31 mmol) Te, 500 mg (0.67 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2]_2$  in 20 ml THF.

Die auf Raumtemperatur aufgetauten, filtrierten und vom Lösungsmittel befreiten Ansätze enthalten nur unumgesetztes Ausgangsprodukt. Führt man dagegen die aufgetauten Ansätze in einen 100 ml-Einhalskolben über und erhitzt 3–4 h lang zum Sieden, findet eine Reaktion statt, die den im folgenden beschriebenen direkten thermischen Reaktionen der Dreifachbindungen mit gepulvertem Tellur entspricht.

### IV. Thermische Umsetzung von $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2]_2$ (1) mit gepulvertem Tellur

(1) Darstellung von *Di*( $\mu$ -telluro)-bis(dicarbonyl- $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienylwolfram)(W–W),  $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Te})_2$  (17). In einem mit Rückflusskühler und Magnetrührer versehenen 100 ml-Zweihalskolben werden unter Argonatmosphäre 400 mg (0.56 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_2]_2$  (1) und 420 mg (3.29 mmol) gepulvertes Tellur mit 30 ml THF versetzt und 6 h lang zum Sieden erhitzt; die hellbraune Lösung färbt sich nach und nach intensiv grün. Nach Filtration über eine G4-Umkehrfritte zieht man das Lösungsmittel ab, löst in 10 ml Toluol und chromatographiert über eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule ( $2.5 \times 25$  cm) bei  $-15^\circ\text{C}$ . Mit Toluol als Laufmittel wird zunächst eine violette, im Festzustand braune, Fraktion ( $\nu(\text{CO})$ -Banden zwischen 2000 und  $1830\text{ cm}^{-1}$ ) eluiert, die wegen der geringen Menge nicht weiter untersucht wurde. Mit Ether folgt 17 als grüne Zone. Eine mit THF folgende braune Fraktion wurde ebenfalls nicht näher untersucht.

Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 17 als grünes Pulver, das sich gut in polaren organischen Lösungsmitteln löst, sich aber in Lösung selbst auf Trockeneis innerhalb einiger Stunden zersetzt. Ausbeute 250 mg (45% bez. 1).

(2) Folgereaktion von 17 mit  $\text{HBF}_4$ : Darstellung von [*Di*- $\mu$ -hydrogentellurido bis(dicarbonyl- $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienylwolfram)(W–W)] bis(tetrafluorborat) (18). 290 mg (0.39 mmol) 1 und 260 mg (2.03 mmol) Te werden in 25 ml THF, wie nach IV(1) beschrieben, umgesetzt und sofort chromatographisch getrennt. Die dabei erhaltene grüne etherische Lösung von 17 wird unter Eis/ $\text{NaCl}$ -Kühlung sofort mit 0.5 ml ca. 5%iger  $\text{HBF}_4$  in Ether (Überschuss) versetzt – ein brauner Niederschlag flockt aus. Dann wird jeweils 30 min lang bei  $-5^\circ\text{C}$  bzw. bei Raumtemperatur gerührt und die überstehende leicht hellbraune Lösung nach Absitzenlassen des Niederschlags abdekantiert und verworfen. Der Niederschlag wird mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält ein hellbraunes Pulver, das sich gut in Aceton, Ethanol und Methanol, mässig in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und schlecht in THF und  $\text{CHCl}_3$  löst.

Zur Umkristallisation wird in wenig Aceton gelöst und vorsichtig mit Diethylether überschichtet; auf Trockeneis bilden sich nach einigen Tagen orangefarbene Kristalle des Salzes 18. Ausbeute: ca. 100 mg (22% bez. 1).

(3) *Umsetzung von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2]_2$  (19) mit gepulvertem Tellur. Darstellung von ( $\mu$ -Telluro)bis(tricarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienylwolfram),  $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2(\mu\text{-Te})$  (20).* 300 mg (2.35 mmol) Te werden mit 400 mg (0.71 mmol) **19** in 30 ml THF 6 h am Rückfluss gekocht. Nach Filtration über eine G4-Umkehrfritte und Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird in 10 ml Toluol gelöst und über eine hexangefüllte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule bei  $-5^\circ\text{C}$  chromatographiert. Nach Spülen mit n-Hexan erhält man **20** mit Toluol als grüne erste Fraktion. Es folgt eine geringe Menge einer rotbraunen zweiten Zone ( $\nu(\text{CO})$  1993m, 1961m, 1887sst,br, 1805st  $\text{cm}^{-1}$ ), die nicht weiter untersucht wurde. Mit Ether und THF wird schliesslich eine braune dritte Fraktion eluiert ( $\nu(\text{CO})$  1983st, 1880st,br, 1800st,br  $\text{cm}^{-1}$ ), die ebenfalls nicht identifiziert werden konnte. **20** wird nach Abziehen des Lösungsmittels als grünes Pulver erhalten, das sich in polaren organischen Lösungsmitteln gut löst. Ausbeute: ca. 80 mg (15% bez. **19**), Fp.  $200^\circ\text{C}$  (Zers.).

(4) *Umsetzung von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  (7) mit gepulvertem Tellur.* In einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Magnetrührer wird unter Argonatmosphäre eine Mischung von 380 mg (3.00 mmol) gepulvertem Tellur, 500 mg (0.87 mmol) **7** und 20 ml Toluol 6 h lang bei  $90^\circ\text{C}$  gerührt. Die hellbraune Lösung färbt sich dabei tief dunkelbraun. Dann wird überschüssiges Tellur abfiltriert, die Lösung auf 10 ml eingengt und über eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule bei  $-10^\circ\text{C}$  chromatographiert. Nach Spülen mit n-Hexan kann mit Toluol das unbekannte **21** als tiefbraune Zone eluiert werden, gefolgt von einer schwachen roten Fraktion (nicht charakterisiert).

**21** wird zur weiteren Reinigung über eine Kieselgel 60-Säule bei  $-10^\circ\text{C}$  mit Toluol als Laufmittel gereinigt. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene braune Pulver von **21** löst sich bereits in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie n-Hexan und kann auch bei  $-78^\circ\text{C}$  daraus nicht ausgefällt werden. Ausbeute 350 mg, Fp.  $200^\circ\text{C}$ . **21**: Gef.: C, 31.49; H, 3.38%.

(5) *Umsetzung von  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$  (11) und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{MeMo}(\text{CO})_2]_2$  (11a) mit gepulvertem Tellur.* 210 mg (1.65 mmol) Tellur und ca. 350 mg (0.81 mmol) **11** bzw. **11a** werden wie beschrieben in 30 ml THF 10 h zum Sieden erhitzt; die braune Lösung färbt sich tief violett. Nach Filtration, und Abziehen des Lösungsmittels an der Ölpumpe wird in ca. 10 ml Toluol gelöst und über eine hexangefüllte ( $2.5 \times 35$  cm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (+5%  $\text{H}_2\text{O}$ )) Säule bei  $-5^\circ\text{C}$  chromatographiert. Mit Toluol als Laufmittel erhält man  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  bzw.  $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  als rote erste Fraktion. Darauf folgen eine grünbraune zweite und eine violette dritte Zone. Zuerst mit Ether und dann mit THF folgt noch eine braune vierte Fraktion, die dem Zersetzungsprodukt der grünbraunen Verbindung entspricht ( $\nu(\text{CO})$  1994m, 1885st,br, 1805st  $\text{cm}^{-1}$ ). Beide Produkte werden nochmals über hexangefüllte  $1.5 \times 30$  cm Kieselgel 60-Säulen bei  $-10^\circ\text{C}$  mit Toluol als Laufmittel gereinigt und nach Abziehen des Lösungsmittels als grünbraune bzw. violette Pulver erhalten, die sich gut in polaren organischen Lösungsmitteln lösen.

Die violette Verbindung zersetzt sich in Lösung selbst auf Trockeneis nach einigen Tagen ohne zu kristallisieren; die grünbraune Verbindung ist in Lösung beständig und kristallisiert im gekühlten NMR-Röhrchen aus  $\text{CDCl}_3$  aus (die Kristalle erwiesen sich aber röntgenographisch nur als Pulver). Ausbeuten: grünbraun ca. 15 mg; violett ca. 70 mg.

### Röntgenstrukturanalysen

(1) *Röntgenstrukturanalyse von  $C_{20}H_{30}Mo_2O_2Se$  (16)*. Schlecht ausgebildeter unregelmässig oranger Kristall ( $0.4 \times 0.5 \times 0.5$  mm); monoklin, Raumgruppe  $C_{2h}^6-C2/c$ ,  $M = 652.24$ ,  $a$  114.8(3),  $b$  1279.6(6), 1587(7) pm,  $\beta$  102.81(3)°, (aus 25 diffraktometrisch zentrierten Reflexen  $7.0^\circ \leq 2\theta \leq 19.0^\circ$ )  $V$  2274.99  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -scans von 4 Reflexen)  $\mu$  42.60 cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1272$ ,  $d_{\text{röntg}}$  1.892 Mg m<sup>-3</sup>, Syntex R3 (Data General Nova 3), Mo- $K_\alpha$ -Strahlung (0.71069 Å), Graphitmonochromator,  $\theta/2\theta$  scans ( $h$  0/15,  $k$  0/17,  $l$  -21/21;  $2.0^\circ \leq 2\theta \leq 55.0^\circ$ , 1383 gemessene Reflexe, 1242 unabhängige, davon 1182 mit  $I \geq 2.5\sigma(I)$ ). Die Struktur wurde gelöst mittels Patterson-, Fourier- und Differenzfouriersynthesen, Mo und Se wurden anisotrop, alle anderen Atome isotrop nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert, die Lagen der Wasserstoffatome konnten nicht festgestellt werden.  $C_5(CH_3)_5$ -Ringe sind auf zwei Lagen statistisch verteilt (1/1), sie wurden, nachdem ihre Positionen aus Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt worden waren, mit dem Programm AFIX auf idealen Positionen (C-C 142 pm) isotrop gemeinsam mit den Methylkohlenstoffatomen verfeinert.  $R_{\text{iso}} = 0.159$ ,  $R = 0.063$ ,  $R_w = 0.057$  ( $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$ ), Restelektronendichte 0.93 / -0.96 e/Å<sup>3</sup>, shift/esd = 0.002 (0.022),  $GOF = 3.050$  ( $= [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2}$ ). Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [19], die Atomformfaktoren wurden den International Tables for X-Ray Crystallography entnommen [20].

(2) *Röntgenstrukturanalyse von  $C_{24}H_{30}O_4Se_2W_2 \cdot \frac{1}{2}C_6H_6$  (13a)*. Quaderförmiger braungrüner Kristall ( $0.2 \times 0.4 \times 0.4$  mm), tetragonal, Raumgruppe  $I4_1/a$  (Nr.88),  $a = b = 2309.0(6)$ ,  $c$  2266.0(12) pm (aus 40 diffraktometrisch zentrierten Reflexen,  $14.62^\circ \leq 2\theta \leq 25.57^\circ$ ),  $V$  12081.1  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 16$ ,  $M = 908.1$ , empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -scans von 5 Reflexen  $10.10^\circ \leq 2\theta \leq 35.24^\circ$ ),  $\mu$  92.72 cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 6062$ ,  $d_{\text{röntg}}$  1.984 Mg m<sup>-3</sup>, Siemens-Stoe AED II, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung  $\lambda$  0.71073 Å, Graphitmonochromator,  $\theta/2\theta$  scans ( $h$  0/32,  $k$  0/32,  $l$  0/32;  $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ ); 8757 Reflexe möglich, 1901 gemessene Reflexe, 1495 unabhängige davon 993 unabhängige mit  $I \geq 2.5\sigma(I)$ . Die Struktur wurde gelöst mittels Patterson-, Fourier- und Differenzfouriermethoden, die Wolfram- und Selenatome wurden anisotrop, die restlichen Atome isotrop verfeinert, Lageparameter von Wasserstoffatomen wurden nicht erhalten,  $R_{\text{iso}} = 0.157$ ,  $R = 0.052$ ,  $R_w = 0.055$  ( $R_w$  wie bei 16), Restelektronendichte 1.84/0.84 e/Å<sup>3</sup>, shift/esd = 0.15 (1.1),  $GOF = 1.71$ . Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [19], die Atomformfaktoren wurden der Literatur [20] entnommen.

(3) *Röntgenstrukturanalyse von  $[C_{24}H_{32}O_4Te_2W_2][BF_4]_2$  (18)*. Unregelmässiger oranger Kristall ( $0.2 \times 0.1 \times 0.3$  mm), monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a$  1102.4(4),  $b$  1855.7(6),  $c$  1571.9(8) pm,  $\beta = 102.22(3)^\circ$  (36 diffraktometrisch zentrierte Reflexe,  $5.52^\circ \leq 2\theta \leq 16.49^\circ$ ),  $V$  3142.80  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $M = 1007.40$ , empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -scans von 7 Reflexen,  $4.13^\circ \leq 2\theta \leq 34.36^\circ$ ),  $\mu$  88.01 cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 2168$ ,  $d_{\text{röntg}}$  2.116 Mg m<sup>-3</sup>, Siemens-Stoe AED II, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung  $\lambda$  0.71073 Å, Graphitmonochromator,  $\theta/2\theta$ -scans ( $h$  0/15,  $k$  -25/0,  $l$  -21/21;  $2.5^\circ \leq 2\theta \leq 57^\circ$ ); 7966 mögliche Reflexe, 2712 gemessene, davon 2621 unabhängige mit  $I \geq 2.5\sigma(I)$ . Die Struktur wurde gelöst mittels Patterson-, Fourier- und Differenzfouriersynthesen. Die Wolfram- und Telluratome wurden anisotrop, die restlichen isotrop verfeinert. Die Lageparameter der Wasserstoffatome wurden nicht bestimmt;  $R_{\text{iso}} = 0.12$ ,  $R = 0.060$ ,  $R_w = 0.047$ . Restelektronendichte 1.38 / -1.32

$e/\text{\AA}^3$ , shift/esd = 0.34/4.0,  $GOF = 1.294$ , 228 LS-Parameter. Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [19], die Atomformfaktoren wurden der Literatur entnommen [20].

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Stiftung Volkswagenwerk für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln; der Alexander von Humboldt-Stiftung danken wir für ein Stipendium (R. Korswagen).

## Literatur

- 1 W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 57.
- 2 (a) H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 365; (b) A. Müller und W. Jaegermann, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2631.
- 3 H. Brunner, J. Wachter, E. Guggolz und M.L. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1765.
- 4 H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, Th. Zahn und M.L. Ziegler, *Organometallics*, 1 (1982) 1107.
- 5 M.D. Curtis and W.M. Butler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 998.
- 6 H. Brunner, J. Wachter und H. Wintergerst, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 77.
- 7 W.A. Herrmann, J. Rohrmann und A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) C1.
- 8 W.A. Herrmann, J. Rohrmann, M.L. Ziegler und Th. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 221.
- 9 R.B. King, M.Z. Iqbal und A.D. King Jr., *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 53.
- 10  $[(C_5Me_5)(CO)_3M]_2$  (M = Mo, W) wurde analog  $[(C_5H_5)(CO)_3M]_2$  hergestellt (Lit. 14).
- 11 R.A. Schunn, C.J. Fritchie Jr. und C.T. Prewitt, *Inorg. Chem.*, 3 (1966) 892.
- 12 M. Rakowski Dubois, M.C. VanDerveer, D.L. DuBois, R.C. Haltiwanger und W.K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7456.
- 13 H. Bock, Diplomarbeit, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, 1986.
- 14 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Auflage, Clarendon Press, Oxford, 1975, S. 236 bzw. 1022. W.A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 393.
- 15 (a) M.D. Curtis und R.J. Klinger, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) 23; (b) M.D. Curtis, N.A. Fotinos, L. Mersserle und A.P. Sattelberger, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1559.
- 16 R. Birdwhistell, P. Hackett und A.R. Manning, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) 239.
- 17 W.A. Herrmann, Ch. Bauer und J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) C21.
- 18 J. Wachter, *J. Coord. Chem.*, 15 (1987) 219.
- 19 G.M. Sheldrick, SHELXTL-Programm, Universität Göttingen, 1983.
- 20 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.