

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

XLIV *. Synthesen von Hydrogensulfido- und Hydrogenselenido-Komplexen der Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram

Roland A. Fischer, Heinz-Josef Kneuper und Wolfgang A. Herrmann*

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4,
D-8046 Garching (Deutschland)*

(Eingegangen den 20. Januar 1987)

Abstract

Hydrogenchalcogenido complexes of general composition $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{-M}(\text{EH})$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) can be obtained by three different routes, sometimes in quite good yields. Thus, the sulfur and selenium derivatives can be synthesized by insertion of the respective elements into the metal–hydrogen bonds of the precursor compounds $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{MH}$. This species also reacts with potassium selenocyanate to yield the hydrogenselenido derivatives $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{M}(\text{SeH})$ which can also be obtained by treatment of the methyl complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{M}(\text{CH}_3)$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) with HBF_4 and $\text{Li}[\text{SeH}]$. The corresponding hydrogentellurido compounds are probably formed by these preparative methods but appear to be quickly converted into either the dinuclear tellurium bridge products $(\mu\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{M}]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}$) or into the hydrido complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{MH}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) by release of elemental tellurium.

Zusammenfassung

Hydrogenchalcogenid-Komplexe der allgemeinen Formel $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{M}(\text{EH})$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) sind nach drei unterschiedlichen Syntheseverfahren in teils guten Ausbeuten zugänglich. Die Schwefel- und Selen-Derivate gewinnt man durch Insertion der Elemente in die Metall–Wasserstoff-Bindungen der Vorstufen $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{MH}$, wobei sich für die HSe-Komplexe

* Auszug aus der Diplomarbeit R.A. Fischer, Technische Universität München 1986.-XLIII. Mitteilung vgl. Ref. 1.

auch Kaliumselenocyanat als Selen-Überträger eignet. Die Zielverbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{M}(\text{SeH})$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) können ferner durch zweistufige Behandlung der Methylkomplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{M}(\text{CH}_3)$ mit HBF_4 und $\text{Li}[\text{SeH}]$ gewonnen werden. Entsprechende Hydrogentellurido-Komplexe dürften sich nach diesen Methoden zwar intermediär bilden, reagieren aber offenbar entweder rasch unter Tellurwasserstoff-Eliminierung zu den zweikernigen tellurverbrückten Folgeprodukten des Typs $(\mu\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{M}]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}$) ab, oder es erfolgt Tellurabscheidung zu den Hydrido-Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{MH}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), die isolierbar sind.

Einleitung

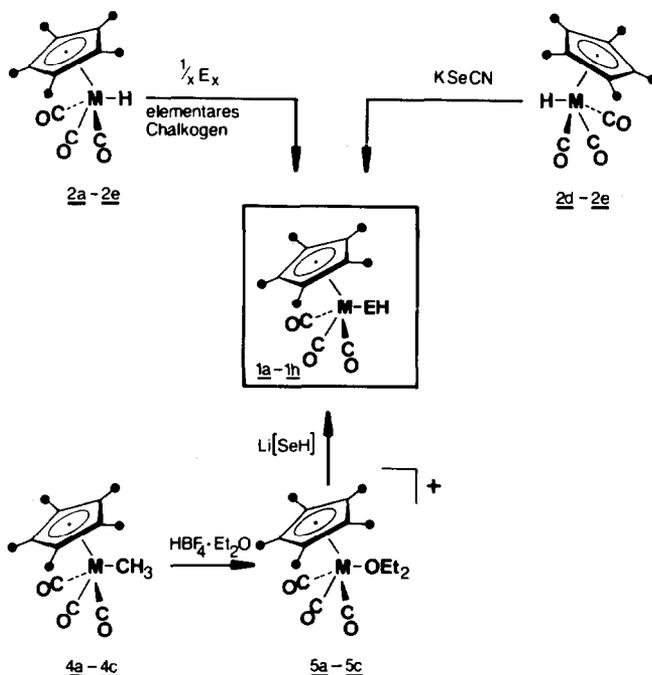
Die einzigen literaturbekannten Beispiele von Hydrogenchalkogenido-Komplexen des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{CO})_3(\text{EH})$ waren zu Beginn unserer Arbeiten die Verbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SH})$ (**1c**) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3(\text{SH})$ (**1d**). Ihre Darstellung gelingt durch Insertion von Schwefel in die Metall-Wasserstoff-Bindung der Hydridokomplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ (**2c**) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ (**2d**), wofür sich Propylensulfid als Schwefelüberträger eignet [2]. Eine Beobachtung von Rohrmann, wonach sich elementarer Schwefel auch direkt insertieren lässt [3], veranlasste eine umfassendere Untersuchung dieses Sachverhalts, insbesondere mit dem Ziel der Erschliessung eines einfachen Zugangs für diese Verbindungsklasse.

Insertion von elementarem Chalkogen in Metall-Wasserstoff-Bindungen

Zur Insertion von Schwefel in die Metall-Wasserstoff-Bindungen der Hydrido-Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ (**2a–2e**) ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{H}$ bzw. CH_3) ist Propylensulfid als Schwefelüberträger entbehrlich: Stöchiometrische Mengen elementaren Schwefels reagieren nämlich in allen untersuchten Fällen nach Schema 1 rasch und quantitativ mit den Hydrido-Komplexen zu den entsprechenden Hydrogensulfido-Derivaten **1a–1e**.

Die Insertion von Selenatomen gelingt ebenso einfach durch Einsatz von handelsüblichem schwarzem Selen. So setzt sich das Molybdänhydrid **2c** mit einer stöchiometrischen Menge Selen in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur in 60 min quantitativ zum Produkt **1f** um. Dagegen reagiert das homologe Wolframhydrid **2d** auch mit einem grossen Selenüberschuss unter denselben Bedingungen innerhalb von drei Tagen nur zu 5% zu **1g**; das ringmethylierte Derivat **1h** lässt sich auf diesem Weg nicht mehr darstellen.

Der Austausch eines Cyclopentadienyl-Liganden durch einen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden bedeutet also allgemein einen Abfall der Insertionsgeschwindigkeit, was sich durch IR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsablaufs zeigen lässt. Entsprechend wirkt sich der Gang von Chrom als Zentralatom zu Molybdän und Wolfram aus: Das Chromhydrid **2a** reagiert mit Schwefel bei -78°C binnen 15 min quantitativ, während die Darstellung des Wolframkomplexes **1e** Raumtemperatur und 30 min Reaktionszeit für den vollständigen Umsatz erfordert. Für die Darstellung des HSe-Komplexes des Wolframs **1g** hat sich die Ultraschallaktivierung des eingesetzten schwarzen Selens bewährt. Die Gesamtreaktionszeit verkürzt sich dabei auf ca. 3 h; die Ausbeute konnte allerdings nicht über 20% gesteigert werden.



	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	2a	2b	2c	2d	2e	4a	4b	4c	5a	5b	5c
E	S	S	S	S	S	Se	Se	Se											
M	Cr	Cr	Mo	W	W	Mo	W	W	Cr	Cr	Mo	W	W	Mo	W	W	Mo	W	W
→	H	Me	H	H	Me	H	H	Me	H	Me	H	H	Me	H	H	Me	H	H	Me

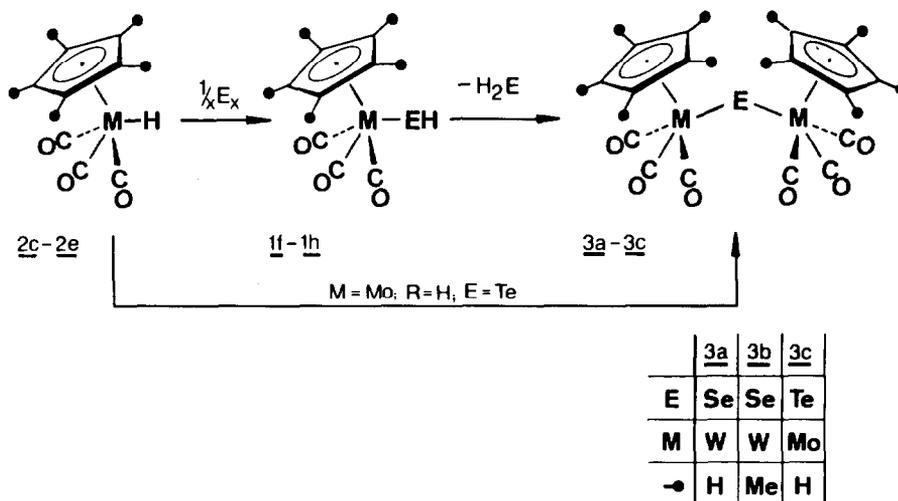
Schema 1. Darstellung von Hydrogenchalkogenido-Komplexes des Typs $(\eta^5-C_5R_5)M(CO)_3(EH)$ ($M = Cr, Mo, W$; $E = S$ bzw. Se ; $R = H$ bzw. CH_3).

In einer Folgereaktion können die Hydrogenchalkogenido-Komplexe unter Abgabe von Chalkogenwasserstoff zu verbrückten Komplexen vom Typ $(\mu-E)[(\eta^5-C_5R_5)M(CO)_3]_2$ weiterreagieren. Die Hydrogensulfido-Komplexe des Molybdäns und Wolframs **1c–1e** neigen dazu aber kaum, wenn auch ihre Lösungen stets den Geruch nach Schwefelwasserstoff besitzen. Bedeutung erlangt diese Folgereaktion beim Versuch der Selen- oder Tellur-Insertion. Umsetzung von handelsüblichem grauem Tellur mit dem Molybdänhydrid **2c** liefert nur den tellurverbrückten Komplex **3c**; die Hydrogentellurido-Zwischenstufe ist nicht fassbar.

Im Wolfram/Selen-System sind die Verhältnisse weniger ungünstig; allerdings lässt sich die Insertionsreaktion nur bis zu einem Molverhältnis von ca. 1/3 zwischen Hydrogenselenido-Komplex und verbrückter Verbindung optimieren.

Alternative Synthesemethoden

Wegen der nach Schema 1 nur mässigen Ausbeuten für die Hydrogenselenido-Komplexe des Wolframs haben wir auch alternative Synthesewege erprobt. Der



Schema 2. Umwandlung von Hydrogenchalkogenido-Komplexen in chalkogenverbrückte Systeme.

Einsatz von Kaliumselenocyanat, dessen Eignung als Selenüberträger in der Literatur beschrieben ist [4], verringerte zwar den experimentellen Aufwand erheblich, doch liessen sich die Ausbeuten der Hydrogenselenido-Verbindungen **1g** bzw. **1h** nicht über 15% steigern (Schema 1). Als wertvolle synthetische Alternative erwies sich auch die Einführung der HSe-Gruppe durch Reaktion von Lithium-Hydrogenselenid mit Komplexsalzen wie $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3W]BF_4$ (**5b**); nach chromatographischer Aufarbeitung betragen die Reinausbeuten 80–90% (Schema 1). Die Konkurrenzreaktion zum selenverbrückten Zweikernkomplex **3a** bzw. **3b** lässt sich durch Einhaltung geeigneter Reaktionsbedingungen zurückdrängen. (Einem Bericht von Beck et al. zufolge kann man durch Behandlung des Komplexkations **5b** mit Tetraethylammoniumhydrogensulfid den verbrückten Komplex $[(\mu-SH)\{(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_3\}_2]PF_6$ [5] erhalten.)

Versuche zur Darstellung von Hydrogentellurido-Komplexen

Die Darstellung von Hydrogentellurido-Komplexen ist im Hinblick auf einen Vergleich mit der in unserer Arbeitsgruppe dargestellten Rhenium-Verbindung $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Re(H)(TeH)$ [6] interessant. Jedoch blieben alle Versuche erfolglos. Das einzige Komplexhydrid der untersuchten Reihe, das sich mit elementarem Tellur zur Reaktion bringen liess, war die Molybdän-Verbindung **2c**. Es konnte allerdings nur der Brückenkomplex **3c** gewonnen werden. Verwendet man Bis(triphenylphosphino)iminiumtellurocyanat, $[PPN]^+[TeCN]^-$, als Tellur-Überträger, so bildet sich auch unter sorgfältigstem Lichtausschluss und bei tiefen Temperaturen rasch amorphes Tellur. Die Umsetzung der Komplexkationen **5a–5c** mit $Li[TeH]$ führte zum gleichen Ergebnis. (In den Lösungen lassen sich dann die entsprechenden Hydrido-Komplexe **2c–2e** nachweisen.) Eine Erklärung für diesen Sachverhalt kann aufgrund der vorliegenden Befunde nicht gegeben werden, zumal beständige HTe-Komplexe wie etwa $[PPN][(\eta^5-C_5H_5)M(TeH)]$ (M = Cr, Mo, W) bekannt sind [7].

Zur Spektroskopie an Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(hydrogenselenido)wolfram (1g)

Aus den IR- und den NMR-Spektren der Verbindung (η^5 -C₅H₅)W(CO)₃(SeH) (1g) ergaben sich unerwartete Fragen. Die Elementaranalyse legt zusammen mit dem Massenspektrum die Zusammensetzung C₈H₆O₃SeW nahe. Das IR-Spektrum zeigt im CO-Bereich zwei Absorptionen, die gegenüber jenen der Verbindung (η^5 -C₅H₅)W(CO)₃H (2d) um 2 bzw. 7 cm⁻¹ nach höheren Wellenzahlen verschoben sind. Dies kann mit den π -Acceptoreigenschaften der HSe-Gruppe, die dem H-Liganden fehlen, erklärt werden. Ein Spektrenvergleich mit der literaturbekannten homologen SH-Verbindung 1d belegt die strukturelle Verwandtschaft der beiden Komplexe. Im ¹H-NMR-Spektrum tritt ein Signal bei 4.49 ppm für die C₅H₅-Gruppe auf; das intensitätsrichtige Signal bei -5.17 ppm muss der HSe-Gruppe zugeordnet werden (vgl. Ref. [7,8]).

Im IR-Spektrum liess sich eine auf die SeH-Funktion zurückgehende Absorption nicht eindeutig lokalisieren bzw. zuordnen; auch fehlte im ¹H-NMR-Spektrum die für eine HSe-Gruppe zu erwartende Kopplung ¹J(⁷⁷Se, ¹H). Da auch ein Deuterierungsexperiment keine ν (SeH)- bzw. ν (SeD)-Bande in den IR-Spektren lokalisieren liess, wurde ein ⁷⁷Se-NMR-Spektrum aufgenommen. Das {¹H}-breitbandentkoppelte Spektrum (Fig. 1a) zeigt ein scharfes Signal bei -710.9 ppm (rel. ext. Me₂Se) mit zwei auf die Wolfram-Kopplung zurückgehenden Satelliten, die erwartungsgemäss 7% der Basissignal-Intensität besitzen; die Kopplungskonstante ¹J(¹⁸³W, ⁷⁷Se) ist mit 14 Hz auffallend gering. Eine ähnlich kleine Kopplungskonstante (ca. 15 Hz) wurde auch für die μ -Selen-Verbindung 3a gefunden [9].

Das gekoppelte Spektrum (Fig. 1b) zeigt ein Dublett von Sextetts. Somit koppelt der Selenkern mit einem Proton zu einem Dublett mit der Kopplungskonstante von 5.3 Hz sowie mit fünf äquivalenten anderen Protonen zu einem Doppel-Sextett. Die selektive Entkopplung des ¹H-NMR-Signals der Cyclopentadienylgruppe vereinfacht das Spektrum zu einem Dublett (Fig. 1c). In Übereinstimmung mit der sehr kleinen Kopplungskonstanten von 0.85 Hz ist also die Aufspaltung zum Sextett der Fernkopplung zu den ringständigen Protonen (C₅H₅) zuzuordnen. Entsprechend erhält man im ⁷⁷Se-Spektrum ein einfaches Sextett, wenn man das auf die vermutete SeH-Einheit zurückgehende Signal im ¹H-Spektrum selektiv entkoppelt (Fig. 1d). Die 5.3 Hz einer Einbindungskopplung ¹J(⁷⁷Se, ¹H) zuzuordnen ist allerdings nicht unproblematisch. Se-H-Einbindungskopplungen liegen nämlich in organischen Selen-Verbindungen im Bereich 40 ··· 65 Hz, während für Zweibindungskopplungen ²J(⁷⁷Se, ¹H) Werte zwischen 3 und 10 Hz angegeben werden [10]. Der beobachtete Wert spricht somit eher für eine Zweibindungskopplung ²J(⁷⁷Se, ¹H). Trifft dies zu, dann müsste das fragliche Wasserstoffatom direkt an das Wolframatom gebunden sein, und man sollte eine für Hydrido-Wolfram-Komplexe typische Kopplung ¹J(¹⁸³W, ¹H) von etwa 28 bis 80 Hz beobachten können [10]; das Signal bei -5.17 ppm im ¹H-NMR-Spektrum besitzt jedoch keine Wolframsatelliten.

Es gibt nur wenige Beispiele für Komplexe mit terminalen oder verbrückenden SeH-Liganden [11]. Darüberhinaus sind nur in einigen Fällen die Literaturangaben spektroskopischer Daten vollständig. Der Mangel an geeigneten Vergleichswerten erschwert somit eine Interpretation der Befunde.

Die beobachteten geringen Kopplungen ¹J(¹⁸³W, ⁷⁷Se) und ¹J(⁷⁷Se, ¹H) deuten auf relativ schwache Wechselwirkungen zwischen Wolfram und Selen einerseits und

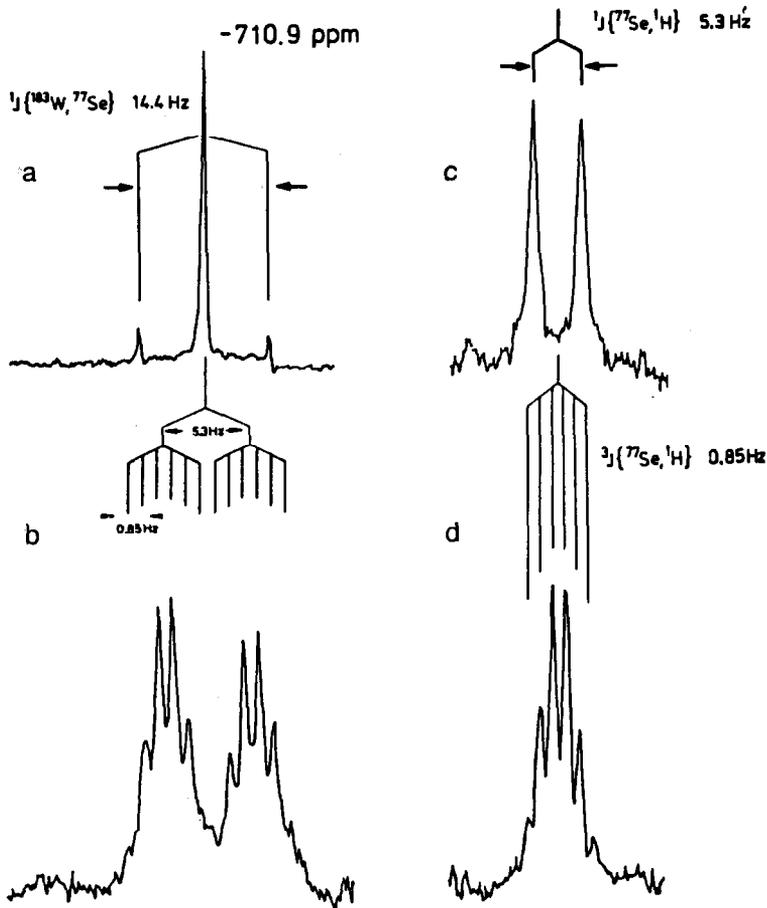


Fig. 1. ^{77}Se -NMR-Spektren von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3(\text{SeH})$ (**1g**) (a) ^1H -breitbandenkoppeltes Spektrum; (b) ^1H -gekoppeltes Spektrum; (c) selektive Entkopplung des ^1H -NMR-Signals der C_5H_5 -Gruppe; (d) selektive Entkopplung des ^1H -NMR-Signals der HSe -Gruppe.

Selen und Wasserstoff andererseits hin (vgl. Tab. 1). Dies lässt sich möglicherweise mit einer ungewöhnlichen Koordination der SeH -Einheit erklären (z.B. "side-on"-Bindung). Für die endgültige Interpretation dieser nicht ganz konsistenten Befunde wäre eine Kristallstrukturanalyse hilfreich, doch bildete der Komplex **1g** bisher keine geeigneten Einkristalle.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen wurden unter sorgfältigem Ausschluss von Luft- und Feuchtigkeitseinwirkung in standardisierten Glasapparaturen durchgeführt (Schlenkrohrtechnik). Als Inertgas diente nachgereinigter (Kupferkatalysator) und getrockneter (Phosphorpentoxid; Molekularsieb 4 Å) Stickstoff. Geschlossene Apparaturen waren über Quecksilber-Rückschlagven-

Tabelle 1

IR- und ^1H -NMR-Daten von Hydroselenido-Komplexen ^a

Verbindung	$\nu(\text{SeH})$ (cm^{-1})	$\delta(\text{SeH})$ (ppm)	$^1J(^{77}\text{Se}-^1\text{H})$ (Hz)	$^1J(\text{M}-^{77}\text{Se})$ (Hz)	Literatur
<i>terminal</i>					
[PPN]((CO) ₅ Cr(SeH))		-6.4 (s)			[7]
[PPN]((CO) ₅ W(SeH))		-6.1 (s)			[7]
Pt(PEt ₃) ₂ (H)(SeH)	2288w	-4.5 (s)		322	[8a]
<i>trans</i> -Pt(PEt ₃) ₂ (SeH)		-4.0 (s)	116	166	[8a]
Pt(H) ₂ (SeH) ₂ (PEt ₃) ₂		-5.0 [d]	50	74	[8a]
<i>verbrückend</i>					
(μ -SeH) ₂ [Re(CO) ₄] ₂	2280s	-4.1 (s)			[8b]
(μ -SeH)[Cp(CO) ₂ Fe] ₂	2235s	-4.1 (s)			[3]

^a Abkürzungen: PPN = (C₆H₅)₃P=N⁺=P(C₆H₅)₃; Et = C₂H₅; Cp = η^5 -C₅H₅.

tile an die Abgasleitungen angeschlossen. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach dem üblichen Verfahren getrocknet und stickstoffgesättigt sowie über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt. Zur präparativen Säulenchromatographie wurden thermostatisierbare Säulen verwendet. Als stationäre Phasen kamen Kieselgel 60 (Akt. II–III; Merck 7734, 0.063–0.20 mm) sowie Florisil zum Einsatz (Merck 12999, 0.075–0.15 mm, in beiden Fällen jeweils 10 h im Hochvakuum bei Raumtemperatur entgast und mit Stickstoff gesättigt). Reaktionen bei tieferen Temperaturen wurden entweder mittels eines Aceton/Trockeneis-Kältebades oder eines thermostatisierbaren Schlenkrohres durchgeführt. Zur Ultraschall-Behandlung von Reaktionssuspensionen wurde ein Sonicator der Firma Heat Systems Inc. eingesetzt (Mod. W-375, 3/4" High Gain Q-Horn, 3/4" Tip, Arbeitsfrequenz 20 kHz, Dauerleistung 375 Watt). Bei Manipulationen mit photosensiblen Substanzen wurde auf möglichst vollständigen Ausschluss von Lichteinwirkung geachtet. Zur Kristallisation der Komplexe wurden möglichst konzentrierte Lösungen bei -35°C einige Tage bis mehrere Wochen sich selbst überlassen; die Trocknung und gegebenenfalls die Sublimation der Verbindungen erfolgte im Hochvakuum (Öldiffusionspumpe; ca. 10^{-5} Torr). Für die Infrarotspektroskopie wurden dieselben absolutierten Lösungsmittel verwendet, die auch präparativ benutzt wurden. Zur Aufnahme der Kernresonanzspektren wurden Uvasole der Fa. Merck verwendet, die durch mehrfaches Einfrieren in flüssigem Stickstoff und Abpumpen im Hochvakuum von Sauerstoff befreit und beim Aufwärmen unter Normaldruck mit Stickstoff gesättigt waren.

Infrarot-Spektren: FT-Infrarot-Spektrometer 5DX der Fa. Nicolet; Flüssigkeiten wurden in kapillarer Schichtdicke 0.2 mm (NaCl-Fenster), Feststoffe als KBr-Presslinge vermessen. Intensitätsangaben sind wie folgt abgekürzt: m, mittel; vs, sehr stark; s, stark; w, schwach; sh, Schulter. *NMR-Spektren:* FT-NMR-Spektrometer JEOL JNM-GX 270; CW-NMR-Spektrometer JEOL-60. ^{77}Se -NMR: Messfrequenz 51.525 MHz; Werte rel. ext. Me₂Se (15% in Toluol-*d*₈); es werden die δ -Werte (ppm) angegeben [Multiplizität, Intensität]; Abkürzungen: s, Singulett; d, Dublett; t, Triplett; q, Quartett; m, Multipllett; br, breite Bandenform; wenn nicht int. TMS vermerkt, wurde auf das verwendete Lösungsmittel als Standard bezogen.

Massenspektren: Varian MAT CH7, Direkteinlass, für EI-Spektren; Varian MAT 311-A für FD-Messungen. Die Elementaranalysen wurden im institutseigenen Laboratorium angefertigt. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der Verbindungen wurden in offenen Kapillaren mit einer Schmelzpunktapparatur Büchi SMP-20 bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die Qualität handelsüblicher Chemikalien und Reagenzien war, sofern nicht anders vermerkt, für alle Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen ausreichend; sie wurden daher ohne weitere Reinigung eingesetzt. Folgende kommerziell nicht erhältliche Reagenzien und Ausgangsverbindungen wurden nach entsprechenden Literaturvorschriften präpariert: Bis(triphenylphosphino)iminiumtellurocyanat, $\{[(C_6H_5)_3P]_2N\}[TeCN]$ [12]; Kaliumselenocyanat, $K[SeCN]$ [13]; Lithiumhydrogenselenid und -tellurid, $Li[EH]$ (E: Se, bzw. Te), als Lösungen in Tetrahydrofuran [14]; Bis[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)]chrom und -molybdän $[(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_3]_2$ (M = Cr, Mo) [15]; Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)hydridochrom, -molybdän, -wolfram, $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3MH$ (M = Cr, Mo, W) [16]; Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)methylmolybdän und -wolfram, $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3M(CH_3)$ (M = Mo, W) [16]; Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)hydridochrom und -wolfram, $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_3MH$ (M = Cr, W) [16]; Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)methylwolfram, $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_3WCH_3$ [16].

Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(hydrogenchalkogenido)- und Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(hydrogenchalkogenido)-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs

Die Hydrogenchalkogenido-Komplexe **1a–1h** können nach drei Varianten dargestellt werden. Die Verfahrensvorschriften zur Präparation der homologen Verbindungen unterschieden sich jeweils nur wenig. Deshalb werden die Varianten A–C an der Verbindung Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(hydrogenselenido)-wolfram (**1g**) exemplarisch vorgestellt. In Tab. 2 sind Einzelheiten zusammengestellt. Tabelle 3 enthält die spektroskopischen und analytischen Daten. Die Darstellung der thermolabilen Hydrogensulfido-Verbindung des Chroms (**1a**) erfordert besondere Bedingungen und wird daher gesondert beschrieben.

Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(hydrogenselenido)wolfram (1g)

Variante A. Eine Lösung von 330 mg (1.0 mmol) **2d** in 30 ml Tetrahydrofuran wird mit 1.00 g (12.5 mmol) handelsüblichem schwarzem Selen versetzt. Die Suspension wird unter Lichtausschluss 3 d bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Die trübe, braun gefärbte Suspension wird anschliessend über eine mit Kieselgel gefüllte und mit n-Hexan beschickte kurze Fritte filtriert (l 5 cm, \varnothing 2 cm). Man wäscht zweimal mit je 10 ml Ether nach. Der nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bei Raumtemperatur verbleibende Rückstand wird in wenig Toluol gelöst und an einer mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan gefüllten, wassergekühlten Säule (l 20 cm, \varnothing 1 cm) unter Lichtausschluss chromatographiert. Mit n-Hexan eluiert man dabei zunächst 250 mg unverbrauchtes Edukt **2d** als blassgelbe Zone. Der Hydrogenselenido-Komplex **1g** folgt mit n-Hexan/Toluol (5 + 1 Vol.-Teile) als leuchtend orangerote Zone (20 mg). Mit Toluol/Ether (1 + 1 Vol.-Teile) kann man noch den grünen μ -Selenido-Komplex **3b** eluieren (30 mg). Die Kristallisation aus n-Hexan bei $-35^\circ C$ ergibt 15 mg (5%) der Hydrogenselenido-Verbindung **1g**.

Tabelle 2

Einzelheiten zur Darstellung der Hydrogenchalkogenido-Komplexe **1a–1h**

Produkt	Variante	Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, T (°C), t (min))	Ausbeute (%)
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{CrSH}$ (1a)	A	THF, -78, 20	90
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3\text{CrSH}$ (1b)	A	THF, -30, 20	70
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoSH}$ (1c)	A	THF, 25, 15	90
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoSeH}$ (1f)	A	THF, 25, 60	50
	B	Aceton, 25, 10	10
	C		75
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WSH}$ (1d)	A	THF, 25, 30	95
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WSeH}$ (1g)	A	THF, 25, 3 d	5
	A	THF, (1) Ultraschall, -50, 1 h; (2) 25, 2 h	20
	B	Aceton, 25, 2 d	15
	C		90
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WSeD}$ (1g-d ₁)	C	Verwendung von CH_3OD zur Darstellung von $\text{Li}[\text{SeD}]$; Ref. [7,14]	80
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3\text{WSH}$ (1e)	A	THF, 25, 30	85
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3\text{WSeH}$ (1h)	A	THF, 25, 3 d	0
	B	Aceton, 25, 3 d	10
	C		70

Ultraschall-Variante A. Eine Lösung von 430 mg (1.3 mmol) **2d** in 30 ml Tetrahydrofuran wird mit 1.00 g (12.5 mmol) schwarzem Selen versetzt. Diese Suspension wird unter Lichtausschluss bei -50°C 60 min einer Ultraschall-Behandlung ausgesetzt (Sonicator Firma Heat Systems Inc., Mod. W-375, 3/4" High Gain Q-Horn, 3/4" Tip, Arbeitsfrequenz 20 kHz, Dauerleistung 375 Watt). Danach lässt man unter intensivem Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch weitere 2 h. Die tiefbraune Suspension wird sodann über eine mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan beschickte kurze Fritte (l 5 cm, \varnothing 2 cm) filtriert. Man wäscht zweimal mit je 10 ml Ether nach. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird in wenig Toluol gelöst und wie zuvor beschrieben chromatographiert. Man isoliert 185 mg Edukt **2d** (56%), 110 mg Hydrogenselenido-Komplex **1g** und 150 mg des μ -Selenido-Komplexes **3b**. Die Reinausbeute von **1g** beträgt 20%.

Variante B. Eine Lösung von 3.30 g (10 mmol) **2d** in 20 ml Aceton wird mit 1.50 g (10 mmol) festem $\text{K}[\text{SeCN}]$ versetzt, das sich beim Rühren rasch auflöst. Unter vollständigem Lichtausschluss (!) überlässt man die Reaktionslösung für etwa zwei Tage sich selbst. Während dieser Zeit färbt sich die anfangs schwach gelbliche Lösung zusehends dunkler, bis sie zuletzt dunkelbraun ist. Danach zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab und extrahiert den Rückstand zweimal mit je 15 ml n-Hexan. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum auf 10 ml eingeeengt, filtriert und bei -35°C der Kristallisation überlassen. Das Rohprodukt wird durch wiederholtes Umkristallisieren aus n-Hexan gereinigt. Man erhält 610 mg (15%) der Hydrogenselenido-Verbindung **1g** als orangebraune Kristallnadeln. Aus dem

Tabelle 3
Spektroskopische und analytische Daten der Verbindungen 1a-1h

Verbindung	IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) ^d	¹ H-NMR	Fp. (°C)	Molmasse (EI-MS)	Analysen (Gef. (ber.) (%))			
					C	H	O	
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $(\text{CO})_3\text{CrSH}$ (1a)	2029, 1971	3.66 (s, 5H) ^c - 3.91 (s, 1H)	50	234	40.72 (41.03)	2.59 (2.58)	20.28 (20.49)	22.36 (22.20)
($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $(\text{CO})_3\text{CrSH}$ (1b)	2012, 1955	1.24 (s, 15H) ^c - 3.44 (s, 1H)	55	304				
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $(\text{CO})_3\text{MoSH}$ (1c)	2039, 1963	4.55 (s, 5H) ^b - 2.95 (s, 1H)	105	280				
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $(\text{CO})_3\text{MoSeH}$ (1f)	2033, 1959	4.48 (s, 5H) ^a - 5.58 (s, 1H)	90	328	30.09 (29.56)	1.90 (1.86)	14.93 (14.77)	29.37 (29.52)
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $(\text{CO})_3\text{WSH}$ (1d)	2034, 1959	4.71 (s, 5H) ^a - 2.51 (s, 1H)	110	366				
($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $(\text{CO})_3\text{WSH}$ (1e)	2021, 1936	2.05 (s, 15H) ^b - 2.20 (s, 1H)	130	436	35.94 (35.80)	3.79 (3.69)	10.98 (11.00)	42.00 (42.15)
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $(\text{CO})_3\text{WSeH}$ (1g)	2029, 1947	4.49 (s, 5H) ^a - 5.17 (s, 1H)	95	414	23.42 (23.25)	1.55 (1.45)	11.55 (11.63)	44.80 (44.53)
($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $(\text{CO})_3\text{WSeH}$ (1h)	2016, 1933	1.57 (s, 15H) ^a - 4.47 (s, 1H)	135	484	32.08 (32.32)	3.38 (3.33)		

^a 25 °C, C₆D₆, ^b 25 °C, CDCl₃, ^c -70 °C, Toluol-*d*₈, ^d 25 °C, n-Hexan.

grünlichen Rückstand lassen sich durch mehrfache Extraktion mit Ether noch 2.40 g (65%) der μ -Selenido-Verbindung **3b** gewinnen.

Variante C. Eine Lösung von 330 mg (1 mmol) frisch sublimiertem **4b** in 10 ml CH_2Cl_2 wird bei -30°C mit 0.14 ml einer Lösung von Tetrafluoroborsäure in Diethylether (7.3 mmol/ml) versetzt. Nach 1 h Rühren bei -30°C lässt man die violette Lösung mittels einer Kanüle in eine auf -78°C gekühlte Lösung von 1.5 mmol $\text{Li}[\text{SeH}]$ in Tetrahydrofuran [14] einfließen. Es erfolgt sofortiger Farbumschlag nach dunkelbraun.

Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Entfernung des Solvens im Vakuum extrahiert man den gelbbraunen Rückstand dreimal mit je 15 ml n-Hexan. Die vereinigten Extrakte werden auf 20 ml eingeengt, filtriert und bei -35°C der Kristallisation überlassen. Man erhält 380 mg (90%) **1g** als braune Nadeln. Analog zu Variante A kann das Rohprodukt chromatographisch gereinigt werden. Die Kristallisation aus Tetrahydrofuran/n-Hexan (1 + 5 Vol.-Teile) liefert 300 mg reines **1g** als orange Kristallnadeln. IR ($\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2014vs, 1925vs,br (KBr); 2029s, 1947vs (n-Hexan). ^1H NMR (270 MHz, 25°C , C_6D_6): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 4.49 (s, 5H); $\delta(\text{SeH})$ -5.17 (s, 1H); $^1J(^{77}\text{Se}-^1\text{H})$ nicht beobachtet. ^{77}Se -NMR (270 MHz, 30°C , C_6D_6): $\delta(\text{Se})$ -710.9 (m); $^1J(^{77}\text{Se}-^1\text{H})$ 5.3 Hz. Elementaranalyse: Gef.: C, 23.49; H, 1.55; O, 11.58; W, 44.88. $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{SeW}$ (412.8) ber.: C, 23.25; H, 1.45; O, 11.63, W, 44.53%. Molmasse 414 (EI-MS bezgl. ^{184}W , ^{80}Se).

Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(hydrogensulfido)chrom (1a)

Eine Lösung von 100 mg (0.5 mmol) **2a** in 10 ml Tetrahydrofuran wird bei -78°C mit 20 mg (0.6 mmol) elementarem Schwefel versetzt und dann 20 min unter Lichtausschluss gerührt. Dabei färbt sich die Lösung von schwach gelbgrün nach intensiv rotbraun. Man lässt binnen 20 min die Temperatur der Lösung auf -20°C steigen und zieht während weiterer 20 min das Solvens im Vakuum ab. Der orangebraune, pulvrige Rückstand wird in 0.5 ml vorgekühltem Toluol gelöst und an einer auf -30°C thermostatisierten, mit Florisil/n-Pentan beschickten Säule (l 20 cm, \varnothing 1 cm) chromatographiert. Mit n-Pentan eluiert man etwa 10 mg (μ -S)[(η^5 - C_5H_5)(CO) $_2\text{Cr}$] $_2$ als olivgrüne bis gelbbraune Zone. Dann folgt mit n-Pentan/Ether (10 + 1 Vol.-Teile) der Hydrogensulfido-Komplex **1a** in einer orangebraunen Zone (120 mg). Diese Fraktion fängt man in einem auf -78°C gekühlten Schlenkrohr auf und zieht nach vollständiger Elution das Lösungsmittel bei -20°C im Vakuum ab. Der verbleibende orangefarbene Rückstand wird bei 0°C in n-Pentan/Ether (5 + 2 Vol.-Teile) gelöst, filtriert und bei -78°C der Kristallisation überlassen. **1a** fällt analysenrein als orangefarbenes, wärmeempfindliches mikrokristallines Pulver an. Ausb. 100 mg (90%). IR ($\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2029s, 1970vs (n-Hexan). ^1H -NMR (270 MHz, -78°C , Toluol- d_8): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 3.66 (s, 5H); $\delta(\text{SH})$ -3.91 (s, 1H). Elementaranalyse. Gef.: C, 40.72; H, 2.49; Cr, 22.36. $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{CrS}$ (234.2) ber.: C, 41.03; H, 2.58; Cr, 22.20%. Molmasse: 234 (EI-MS, bzgl. ^{52}Cr , ^{32}S).

Dank

Für die Förderung unserer Arbeiten über "Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen" danken wir dem Bundesministerium für Forschung und Technologie.

Literatur

- 1 E. Herdtweck und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 W. Danzer, W.P. Fehlhammer, G. Thiel, Anh Thu Liu und W. Beck, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1682.
- 3 J. Rohrmann, Dissertation, Technische Universität München 1986.
- 4 H. Fischer, S. Zeuner und J. Riede, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 726
- 5 G. Urban, K. Sünkel und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) 329.
- 6 W.A. Herrmann, Ch. Hecht, E. Herdtweck und H.-J. Kneuper, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 132.
- 7 H. Hausmann, M. Höfler, Th. Kruck und H.W. Zimmermann, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 975.
- 8 (a) I.M. Blacklaws, E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin und H.E. Robertson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 753; (b) V. Küllmer und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 228.
- 9 H.-J. Kneuper, Dissertation, Technische Universität München 1986.
- 10 (a) P. Laszlo, *NMR of Newly Accessible Nuclei*, Vol. 3, Acad. Press, New York, 1978; (b) R.K. Harris und B.E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, Acad. Press, New York, 1978.
- 11 H.J. Gysling, in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.), *Ligand Properties of Organic Selenium and Tellurium Compounds, The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 1, John Wiley, New York, 1986.
- 12 A. Martinsen und J. Songstad, *Acta Chem. Scand.*, A 31 (1977) 645.
- 13 G.R. Waitkins, *Inorg. Synth.*, 2 (1964) 186.
- 14 J.A. Gladysz, J.L. Hornby und J.E. Garbe, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 1204.
- 15 R. Birdwhistell, P. Hackett und A.R. Manning, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) 239.
- 16 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Enke-Verlag, Stuttgart, 1981, Bd. III, S. 1800 ff.