

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

XLV *. Eigenschaften und Reaktionsverhalten von Hydrogenchalkogenid-Komplexen der Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram

Roland A. Fischer und Wolfgang A. Herrmann*

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

(Eingegangen den 20. Januar 1987)

Abstract

Hydrogensulfido and hydrogenselenido complexes of general composition $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{M}(\text{EH})$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) react at the EH functions by deprotonation, bimolecular elimination of H_2E , or by loss of the chalcogen atoms E. Reactions with Lewis-acidic complex cations such as $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{M}]^+$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) are useful for the synthesis of chalcogen bridged compounds $(\mu\text{-E})[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{M}]_2$. The heterodinuclear chalcogen bridge complexes thus generated form metathesis equilibria with their corresponding homodinuclear systems.

Zusammenfassung

Hydrogensulfido- und Hydrogenselenido-Komplexe der allgemeinen Formel $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{M}(\text{EH})$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) reagieren an den EH-Funktionen unter Deprotonierung, unter bimolekularer H_2E -Eliminierung, aber auch unter Abspaltung des Chalkogenatoms E. Die Umsetzung mit Lewis-aciden Komplexkationen vom Typ $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{M}]^+$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) lässt sich zum Aufbau von chalcogenverbrückten Komplexen des Typs $(\mu\text{-E})[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{M}]_2$ nutzen. Die auf diese Weise intermediär gebildeten heterodinuklearen Brückenkomplexe stehen im Metathese-Gleichgewicht mit den korrespondierenden homodinuklearen Verbindungen.

* Auszug aus der Diplomarbeit R.A. Fischer, Technische Universität München 1986. XLIV. Mitteilung: vgl. Ref. 1 (vorangegangene Publikation).

Einleitung

Binäre Hydride EH_x von Hauptgruppen-Elementen haben sich als Reagenzien zur Synthese von metallorganischen Komplexen mit substituentenfreien Hauptgruppen-Elementen vielfach bewährt [2]. Die oxidative Addition von Tellurwasserstoff an das solvensstabilisierte Komplex-Fragment $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Re}$ führt z.B. zum HTe-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Re}(\text{H})(\text{TeH})$, der eine Schlüsselstellung für die Bildung zweikerniger Rheniumkomplexe mit substituentenfreien Tellur-Brücken einnimmt [3]. Auch andere Hydrogenchalkogenido-Komplexe können als Ausgangsverbindungen in diesem Sinne dienen. So führt die thermische Belastung der Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\text{SH})$ (**1d**) nach W. Beck et al. zu dem schwefelreichen Komplex $(\mu\text{-S})_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(=\text{S})]_2$ [4]. Vor diesem Hintergrund haben wir Eigenschaften und Reaktionsverhalten von Hydrogensulfido- und Hydrogenselenido-Komplexen der allgemeinen Formel $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{M}(\text{EH})$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) untersucht.

Aufbau zweikerniger μ -Sulfido-Komplexe

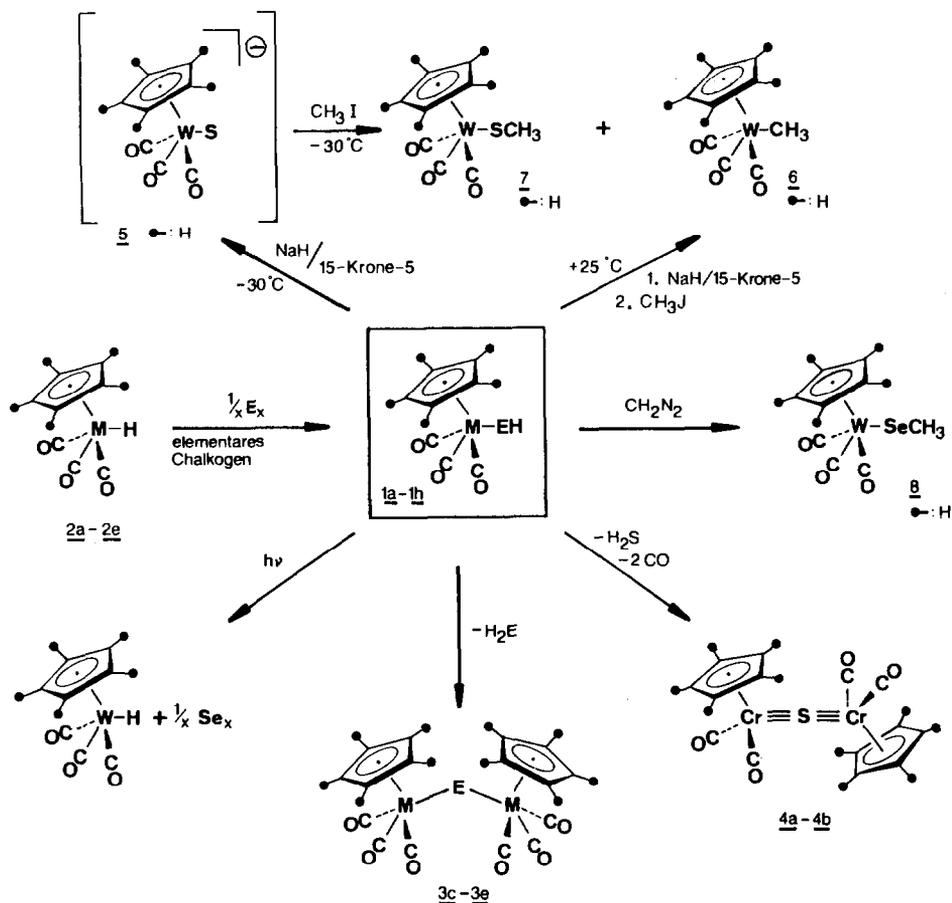
Während die Hydrogenselenido-Komplexe **1f–1h** des Molybdäns und Wolframs in Lösung langsam zu den verbrückten Verbindungen **3c–3e** weiterreagieren, sind die entsprechenden Hydrogensulfido-Komplexe **1c–1e** bemerkenswert stabil gegen diese Folgereaktion (Schema 1) [1]. Eine Ausnahme bilden die thermolabilen Chrom-Derivate **1a** und **1b**. Überlässt man eine Lösung von frisch hergestelltem reinem **1a** bzw. **1b** unter rigorosem Luft- und Lichtausschluss einige Stunden bei Raumtemperatur sich selbst, so tritt langsame Gasentwicklung und Verfärbung der Lösung von dunkelrot nach braun ein. Aus dem Reaktionsgemisch lässt sich der grüne Cr_2S -Komplex **4a** bzw. **4b** gewinnen; H_2S -Bildung kann nicht nur am Geruch erkannt, sondern auch mit feuchtem Bleiacetatpapier (Schwarzfärbung) qualitativ belegt werden (Schema 1).

Die Erfassung und Charakterisierung von Zwischenstufen war nicht möglich. Die Formulierung einer Zwischenstufe $(\mu\text{-S})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Cr}]_2$ (**3a**) ergibt sich aus der bereits dargelegten allgemeinen Eigenschaft der EH-Komplexe, sich unter H_2E -Abspaltung in die verbrückten Spezies umzuwandeln ($\text{E} = \text{Chalkogen}$). Als Intermediat ist aber auch $(\mu\text{-SH})_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$ denkbar, zumal die Schwefel-Insertion in die MnH-Bindung von $(\text{CO})_5\text{MnH}$ den SH-Komplex $[(\mu\text{-SH})\text{Mn}(\text{CO})_4]_2$ ergibt [5].

Die Ursache für die besondere Reaktivität der Hydrogensulfido-Verbindungen **1a** bzw. **1b** des Chroms kann man einerseits in der ausserordentlichen thermodynamischen Stabilität der Chrom-Schwefel-Mehrfachbindungssysteme in **4a** bzw. **4b** und andererseits in der gegenüber Molybdän und Wolfram schwächeren Metall-CO-Bindung sehen, die eine CO-Eliminierung zum Mehrfachbindungssystem begünstigt.

Acidität der Hydrogenchalkogenido-Funktion

Stellvertretend für die ganze Verbindungsgruppe wurde die mit geringem Aufwand zugängliche Wolframverbindung **1d** hinsichtlich der Acidität ihrer Hydrogensulfido-Funktion untersucht. Stickstoffbasen wie Diisopropylamin oder 1,8-Bis(dimethyl-



| | 1a | 1b | 1c | 1d | 1e | 1f | 1g | 1h | 2a | 2b | 2c | 2d | 2e | 3a | 3b | 3c | 3d | 3e | 4a | 4b | 4c |
|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| E | S | S | S | S | S | Se | Se | Se | | | | | | S | S | Se | Se | Se | S | S | Se |
| M | Cr | Cr | Mo | W | W | Mo | W | W | Cr | Cr | Mo | W | W | Cr | W | Mo | W | W | Cr | Cr | Cr |
| R | H | Me | H | H | Me | H | H | Me | H | Me | H | H | Me | H | H | H | H | Me | H | Me | H |

Schema 1. Eigenschaften und Reaktionsverhalten von Hydrogenchalkogenido-Komplexen ($\eta^5\text{-C}_3\text{R}_3(\text{CO})_3\text{M}(\text{EH})$).

amino)naphthalin ("proton sponge") reagieren nicht. Dagegen erschien eine Deprotonierung mittels Natriumhydrid/15-Krone-5 zunächst erfolgversprechend. Umsetzung in Tetrahydrofuran ergibt bei -30°C binnen 3 h unter Gasentwicklung eine tiefviolette Lösung, aus der sich mit n-Hexan ein weinroter, flockiger Niederschlag ausfällen lässt. Dieser ist äusserst luft- und wärmeempfindlich. Eine Reinigung durch Umkristallisation oder durch Umfällen war ohne Zersetzung nicht möglich, doch liess eine Derivatisierung auf das Vorliegen des Anions $[(\eta^5\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WS}]^-$

(5) schliessen: Mit Methyljodid bilden sich nämlich nach Schema 1 die Methyl- und Methylsulfido-Derivate **6** (60%) bzw. **7** (30%).

Behandelt man **1d** dagegen bei Raumtemperatur mit Natriumhydrid, so entsteht bei der anschliessenden Umsetzung mit Methyljodid ausschliesslich der schwefelfreie Methyl-Komplex **6**. Offenbar verliert der Komplex **1d** bei der Deprotonierung leicht Schwefel, dessen Verbleib nicht weiter untersucht wurde. Wahrscheinlich liegt schon bei tiefen Temperaturen ein Gemisch von schwefelhaltigen und schwefelfreien Komplexanionen vor, wie das Ergebnis der Umsetzung mit Methyljodid unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen nahelegt (-30°C , Lichtausschluss; Schema 1).

Umsetzungen mit Diazomethan

Behandlung des SeH-Komplexes **1g** mit Diazomethan ergab ein überraschend komplexes Produktgemisch, aus dem sich durch Säulenchromatographie der Methylselenido-Komplex **8** in 18% Ausbeute isolieren liess (Schema 1); die selenfreie Methyl-Verbindung **6** wurde nicht beobachtet.

Lichtinduzierte Selen-Extrusion

Lösungen der Hydrogenselenido-Verbindung **1g** bzw. **1h** müssen zur Vermeidung von Zersetzung unter Lichtausschluss gehandhabt werden. Setzt man Hexan-Lösungen dem diffusen Tageslicht aus, so beobachtet man die Bildung eines amorphen, rotbraunen Niederschlages unter Aufhellung der anfangs orangefarbenen Lösung. Nach 10 h ist die Zersetzung quantitativ; neben geringen Mengen der zweikernigen Wolframverbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{W}]_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) isoliert man hauptsächlich die Hydridowolfram-Komplexe **2d** bzw. **2e** (Schema 1). Die photochemisch induzierte Selen-Extrusion kann man in Zusammenhang mit der im Massenspektrum beobachteten Abspaltung von Selen aus dem Molekülion bringen. Die homologen Hydrogensulfido-Komplexe **1a–1e** sind weniger lichtempfindlich.

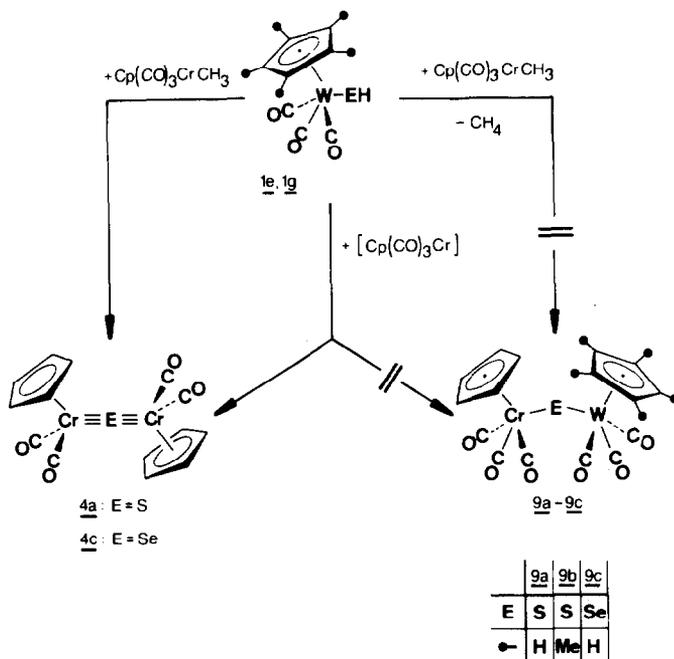
Versuche zum Aufbau von heterodinuklearen Komplexen mit nur einem Chalkogen-Brückenatom

Ausgehend von Hydrogenchalkogenido-Komplexen bieten sich zwei Strategien zum Aufbau heterodinuklearer Komplexe mit Chalkogen-Atomen als Brücke an: (a) Umsetzung der Hydrogenchalkogenido-Verbindungen mit Komplexen, die dissoziationslabile Einfachbindungen zwischen zwei Metallatomen oder zwischen dem zentralen Metallatom und einem Liganden aufweisen; (b) Umsetzung von Lewis-aciden Komplexkationen mit Hydrogenchalkogenido-Verbindungen oder mit deren deprotonierten Formen.

Chalkogen-Übertragung

Die Umsetzungen der SH- und SeH-Komplexe **1e** und **1g** mit dem dissoziationslabilen Einfachbindungssystem $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Cr}]_2$ ergaben in beiden Fällen nicht den erwünschten heterodinuklearen Brückenkomplex; vielmehr trat nach Schema 2 Chalkogenatom-Transfer ein.

Im Fall der Schwefelverbindung **1e** musste kurzzeitig auf $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$ erwärmt werden. Für die Selenverbindung genügte Raumtemperatur, um in Stundenfrist



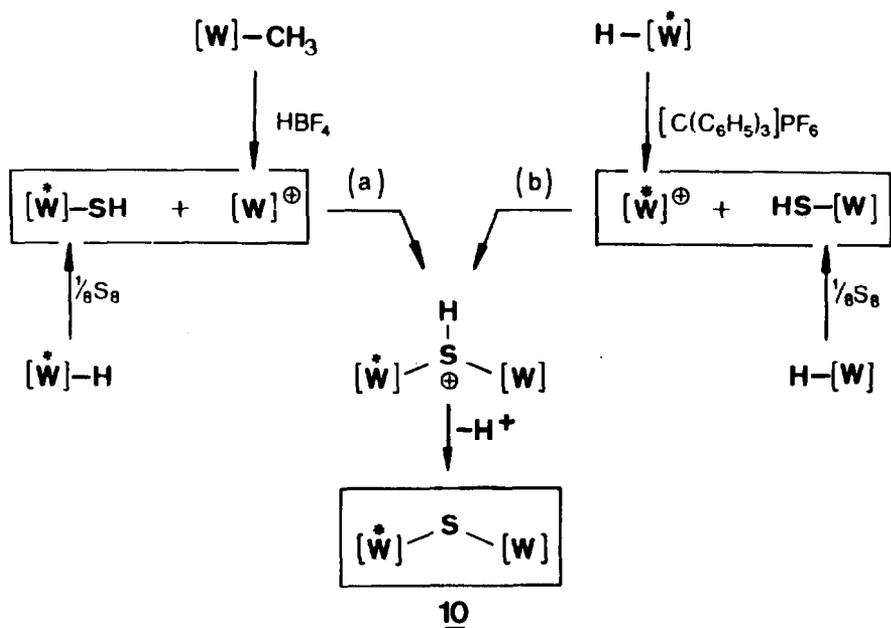
Schema 2. Umsetzung von **1e** und **1g** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Cr}]_2$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{CrCH}_3$

vollständigen Umsatz zu erreichen. Dieser Sachverhalt beleuchtet erneut die schwache Bindung des Selenatoms an das Wolframatom in **1g**. Mit dem weniger labilen Molybdän-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$ blieben in beiden Fällen Reaktionen aus. Der glatte Chalkogen-Transfer unter Bildung der bekannten Cr_2S - und Cr_2Se -Mehrfachbindungssysteme **4a** bzw. **4c** und der chalkogenfreien Hydrido-Komplexe **2d** bzw. **2e** charakterisiert erneut die thermodynamischen Stabilitätsverhältnisse innerhalb dieser Stoffsysteme.

Die als sehr thermolabil beschriebene Methylchrom-Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{CH}_3)$ [6] wurde nach Schema 2 mit **1e** umgesetzt, in der Hoffnung, dass sich unter CH_4 -Abspaltung der gemischte Chrom/Wolfram-Komplex **9b** bildet. Die experimentelle Prüfung zeigte zunächst, dass bei niedrigen Temperaturen ($-30^\circ\text{C} \dots 0^\circ\text{C}$) keine Reaktion eintritt. Erwärmen auf ca. 60°C (n-Hexan) führte dann zu einem komplexen Produktgemisch, das als einzige chalkogenverbrückte Spezies wieder nur das homodinukleare Cr_2S -Mehrfachbindungssystem **4a** enthielt. Wenngleich diese Ergebnisse nicht überraschend sind, zeigen sie doch präparative Grenzen auf.

Umsetzung mit Lewis-aciden Organometall-Kationen

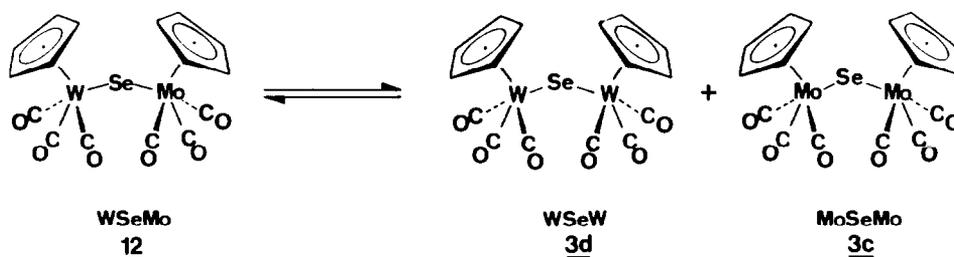
Die Chalkogen-Brückenatome der dinuklearen Komplexe vom Typ $(\mu\text{-E})[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{M}]_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) besitzen mehr oder minder starke nucleophile Eigenschaften und lassen sich leicht und reversibel protonieren [7]. Denkt man retrosynthetisch, so liegt es nahe, diese chalkogen-protonierten Systeme aus kationischen Komplexfragmenten und Hydrogenchalkogenido-



Schema 3. Darstellung von **10** auf zwei verschiedenen Wegen. ($[W]$: $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3W]$; $[W]^*$: $[(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_3W]$).

Komplexen aufzubauen, um das System in einem nachfolgenden Schritt zum Neutralkomplex zu deprotonieren. Die nukleophilen Eigenschaften der EH-Funktionen sollten für eine Umsetzung mit Lewis-aciden Komplexkationen ausreichend sein. Damit wäre das Problem der Synthese heterodinuklearer Komplexe obigen Typs – Vorstufen für Mehrfachbindungssysteme – prinzipiell gelöst, zumal diese Methode milde Bedingungen und eine grosse Vielseitigkeit zulassen würde. EH-Komplexe sind in reicher Zahl verfügbar, und für die Lewis-aciden Komplexkationen gibt es viele Beispiele mit verlässlichen Darstellungsvorschriften [8]. Zur Erprobung dieser Strategie wurden die Wolframverbindungen $(\mu-S)[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3W]_2$ (**3b**) [9a] und $(\mu-Se)[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3W]_2$ (**3d**) [9b], sowie nach Schema 3 der neue Komplex $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3W](\mu-S)[(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_3W]$ (**10**) dargestellt.

Es war fortan das Ziel, das ohne grossen experimentellen Aufwand die genannten drei Wolframverbindungen in sehr guten Ausbeuten (80–90%) liefernde Verfahren, auf heterodinukleare Systeme auszudehnen. Es zeigte sich aber, dass sich die Verhältnisse dann rasch kompliziert gestalten: Die Umsetzung der Molybdänverbindung $(\eta^2-C_5H_5)Mo(CO)_3(SeH)$ (**1f**) mit dem Wolframkomplex $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3W(Et_2O)]BF_4$ (**11a**) ergab nach chromatographischer Reinigung (tiefe Temperatur und Lichtausschluss) und mehrfacher Umkristallisation leuchtend grüne Kristallnadeln, deren Analysenwerte allerdings stark von den berechneten Werten abweichen (Mo 9.50%, ber. 14.60%; W 35.87%, ber. 27.98%). Das IR-Spektrum entspricht jedoch völlig den Erwartungen, wenn man die Spektren der homodinuklearen Verbindungen zugrundelegt und berücksichtigt, dass sich die $\nu(CO)$ -Banden von Wolfram- und Molybdän-Komplexen im allgemeinen nicht oder nur



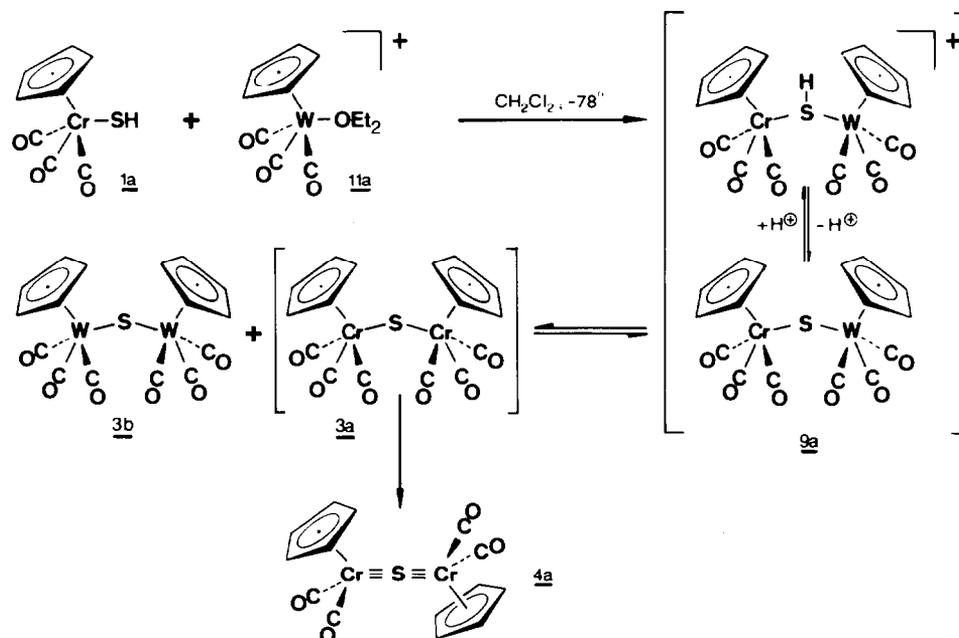
Schema 4. Vermutetes Methathesegleichgewicht zwischen den Komponenten **12**, **3c** und **3d**.

sehr wenig in ihrer Lage unterscheiden. Das Kreuzungsexperiment, nämlich die Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WSeH}$ (**1g**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{Et}_2\text{O})]\text{BF}_4$ (**11b**), liefert ein identisches Ergebnis. Demzufolge dürfte nach Schema 4 der heterodinukleare Komplex **12** unter den Reaktions- bzw. Messbedingungen im Gleichgewicht mit den homodinuklearen Metathese-Produkten **3c** und **3d** stehen.

Gestützt wird diese Interpretation durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, welche nämlich im Bereich der C_5H_5 -Gruppen die vier zu erwartenden Signale aufweisen (δ 5.58, 5.46, 5.56 und 5.47 ppm [CDCl_3]). Wie durch Vergleichsmessungen (Gemischproben bzw. authentische Proben) gezeigt werden konnte, ist die Signalzuordnung zu **3c** (δ 5.47 ppm) und **3d** (δ 5.56 ppm) korrekt (Konzentrationsverhältnis ca. 1/1).

Versuche zur Kombination Chrom/Wolfram

Die Umsetzung des Chrom-Komplexes **1a** mit **11a** ergibt ein eindeutigeres Ergebnis. Der angestrebte heterodinukleare Komplex **9a** war zwar nicht isolierbar,



Schema 5. Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{CrSH}$ (**1a**) mit dem Kation $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\text{Et}_2\text{O})]^+$ (**11a**).

doch konnten in hohen Ausbeuten (ca. 80%) die homodinuklearen Komplexe **3b** und **4a** gewonnen werden (Molverhältnis ca. 1/1).

Die Bildung der schwefelhaltigen Wolframverbindung **3b** ist bei Annahme der heterodinuklearen Spezies **9a** bzw. deren protonierten Form als Zwischenstufen erklärbar (Schema 5). Das im vorigen Abschnitt postulierte Metathesegleichgewicht würde hier offenbar ganz auf der Seite der Komplexe **3a** und **3b** liegen. Zudem geht die Bildung von **4a** aus **3a** mit CO-Abspaltung einher, was die Gleichgewichtslage ebenfalls zu Ungunsten der heterometallischen Zwischenstufe **9a** beeinflusst.

Schlussbetrachtung und Perspektiven

Die vorliegende Arbeit befasste sich mit den Eigenschaften und dem Reaktionsverhalten von Hydrogenchalkogenido-Komplexen des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_3\text{M}(\text{EH})$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$). Insbesondere wurde der Frage nach einer verallgemeinerungsfähigen Synthesemethode für heterodinukleare Komplexe mit Elementen der Chrom-Triade, die nur über ein Chalkogenatom verbrückt sind, nachgegangen. Diese Verbindungen sollten als Vorstufen für neuartige Mehrfachbindungssysteme dienen. Wenn es auch nicht möglich war, erste Vertreter dieser Reihe in Substanz zu isolieren und analytisch zu charakterisieren, so haben die Untersuchungen doch gezeigt, dass Reaktionen von Hydrogenchalkogenido-Komplexen mit Lewis-aciden Komplekationen ein beachtliches Synthesepotential bergen. Die Metatheseneigung der als Zwischenstufen postulierbaren heterodinuklearen Spezies erschwert die Synthese solcher Verbindungen. Somit erscheint es fraglich, ob selbst bei einer geglückten Reindarstellung eines solchen Systems eine CO-Eliminierung zum Mehrfachbindungssystem erfolgreich durchgeführt werden könnte. Denn die dafür notwendigen Bedingungen, wie thermische Belastung oder Bestrahlung mit UV-Licht, sind wahrscheinlich zu drastisch. Die heterodinuklearen Spezies würden wohl rasch ein Gleichgewicht mit den homodinuklearen Systemen aufbauen, die dann die bekannten Folgereaktionen zu den symmetrischen Mehrfachbindungssystemen eingehen würden.

Experimenteller Teil

Zur allgemeinen Arbeitsweise und zur Darstellung der eingesetzten Hydrogenchalkogenido-Komplexe **1a–1h** sei auf die Ausführungen in der vorangegangenen Publikation verwiesen [1].

1. Tetracarbonyl-bis(η^5 -cyclopentadienyl)(μ -sulfido)dichrom (**4a**)

Man löst bei -78°C 100 mg (0.4 mmol) **1a** in 10 ml THF. Unter Ausschluss von Lichteinwirkung lässt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Nach ca. 3 h zieht man das Solvens im Vakuum ab und löst den Rückstand in 50 ml n-Hexan. Nach Filtration engt man die Lösung auf 20 ml ein und überlässt sie bei -78°C der Kristallisation. Man erhält 70 mg **4a** (95%). (Identifizierung von **4a** durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit Literaturangaben [10] und eigenen authentischen Proben, sowie durch Massenspektrometrie.) Das ringmethylierte Derivat **4b** ist in entsprechender Weise aus **1b** zugänglich.

2. *Deprotonierung von Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)hydrogensulfidowolfram. Darstellung des ionischen Komplexes [Na(15-Krone-5)][(η^5 -C₅H₅)(CO)₃WS] (5)*

Bei -78°C werden 350 mg (0.95 mmol) **1d** in 15 ml Tetrahydrofuran gelöst, mit 250 mg granuliertem Natriumhydrid und 0.2 ml (1 mmol) des Kronenethers 15-Krone-5 versetzt. Die Suspension wird intensiv gerührt. Nach Erwärmen auf -30°C beobachtet man lebhafte Gasentwicklung und allmähliche Violettfärbung der anfangs rotbraunen Lösung. Nach 1 h filtriert man die Lösung unter Anwendung einer Tauchfritte und der Kanülentechnik in auf -78°C gekühltes Hexan. Sofort fällt ein voluminöser, rotvioletter Niederschlag aus, der sich langsam zusammenballt und absetzt. Die überstehende braunrote Lösung wird abdekantiert und der Niederschlag fünfmal mit je 10 ml vorgekühltem n-Hexan gewaschen. Der Rückstand wird im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Rohausbeute: 120 mg (20%) **5**. Lösungen von **5** in Tetrahydrofuran sind sehr luftempfindlich und zersetzen sich rasch oberhalb -10°C . IR($\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 1890vs; 1775vs (THF). ¹H-NMR (270 MHz, -78°C , THF-*d*₈): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 4.97 (s, 5H); $\delta(\text{OCH}_2)$ 3.67 (s, 20H).

3. *Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(methylsulfido)wolfram (7)*

Eine Lösung von 200 mg (0.55 mmol) **1d** in Tetrahydrofuran wird analog zur Arbeitsvorschrift 2. mit NaH/15-Krone-5 behandelt. Die violette Lösung von **5** wird vom Bodensatz abdekantiert und mit 0.1 ml Methyljodid (3-facher Überschuss) bei -30°C versetzt. Nach 1 h zieht man alles Flüchtige im Vakuum bei Raumtemperatur ab. Den verbliebenen Rückstand löst man in 0.5 ml Toluol und chromatographiert an einer wassergekühlten, mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan beschickten Säule (*l* 20 cm, \varnothing 1 cm). Mit n-Hexan eluiert man 130 mg (60%) **6** als gelbe Zone. Der Komplex **7** folgt als braunrote Zone mit n-Hexan/Toluol (10 + 1 Vol.-Teile). Ausb. 70 mg (30%). (Identifizierung des Methylsulfido-Komplexes **7** durch Vergleich der IR- und ¹H-NMR-Spektren mit Literaturangaben [11].)

4. *Kontrollierte thermische Zersetzung des Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)sulfidowolframats (5)*

Eine Lösung von 180 mg (0.5 mmol) **1d** in Tetrahydrofuran wird bei -78°C entsprechend der Arbeitsvorschrift 2. mit NaH/15-Krone-5 behandelt. Man lässt dann auf Raumtemperatur erwärmen. Die Reaktionsmischung wird 12 h intensiv gerührt. Die so erhaltene braune Suspension wird filtriert und mit 0.5 ml Methyljodid versetzt. Nach 1 h Rühren zieht man alle flüchtigen Komponenten im Vakuum ab. Der verbleibende gelbbraune Rückstand wird zweimal mit je 5 ml Ether extrahiert, die vereinigten Extrakte werden im Vakuum zur Trockne gebracht und aus wenig n-Hexan bei -30°C umkristallisiert. Man erhält so 150 mg (86%) **6** als gelbe Kristalle. (Identifizierung von **6** durch Vergleich der IR- und ¹H-NMR-Spektren mit denen einer authentischen Probe; vgl. Ref. 12.)

5. *Selen-Extrusion durch Photolyse von Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(hydrogenselenido)wolfram (1g)*

Eine Lösung von 75 mg (0.2 mmol) **1g** in 20 ml n-Hexan wird bei Raumtemperatur 12 h dem Einfluss von diffusem Tageslight ausgesetzt. Die anfänglich orangebraune Lösung hellt sich währenddessen langsam auf, und man beobachtet die Bildung eines amorphen, rotbraunen, flockigen Niederschlages. Man filtriert über

eine mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan beschickte kurze Fritte (*l* 5 cm, \varnothing 2 cm), wäscht zweimal mit n-Hexan/Ether (1 + 1 Vol.-Teile) nach und zieht das Lösungsmittelgemisch im Vakuum ab. Den Rückstand kristallisiert man aus wenig n-Hexan um. Die Ausbeute von **2d** beträgt 50 mg (80%). (Identifizierung von **2d** durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit einer authentischen Probe; vgl. auch Ref. 13.)

7. Methylen-Insertion in die SeH-Bindung von Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(hydrogenselenido)wolfram (1g**)**

Eine Lösung von 100 mg (0.3 mmol) **1g** in 10 ml Diethylether wird bei -78°C mit 3 ml einer Lösung von frisch hergestelltem Diazomethan in Diethylether versetzt (1 mol/l). Binnen ca. 2 h lässt man auf 0°C erwärmen. Man filtriert die Reaktionslösung und engt das Filtrat im Vakuum zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man in wenig Toluol auf und chromatographiert ihn an einer wassergekühlten, mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan beschickten Säule (*l* 20 cm, \varnothing 1 cm). Zuerst eluiert man mit n-Hexan ein nicht näher identifiziertes gelbes Produkt (ca. 15 mg). Der Methylselenido-Komplex **8** folgt mit n-Hexan/Toluol (10 + 1 Vol.-Teile) also orangebraune Zone (ca. 25 mg). Nach Umkristallisation aus reinem Hexan bei -78°C erhält man 20 mg (18%) **8**. IR ($\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2018s, 1938vs,br, (n-Hexan). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, 25°C , CDCl_3): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.60 (s, 5H); $\delta(\text{SeCH}_3)$ 1.84 (s, 3H). Molmasse: 428 (EI-MS bzgl. ^{184}W , ^{80}Se) für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3\text{SeW}$ (426.9).

8. Umsetzung von Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)hydrogensulfidowolfram (1e**) mit Bis[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)chrom]**

120 mg (0.3 mmol) **1e** und 120 mg (0.3 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Cr}]_2$ werden in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst und 60 min lang unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung verfärbt sich allmählich von tiefgrün nach braunschwarz. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in wenig Toluol aufgenommen und an einer mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan beschickten Säule (*l* 20 cm, \varnothing 1 cm) chromatographiert. Mit n-Hexan eluiert man zunächst etwa 80 mg des Hydridokomplexes **2e** als nahezu farblose bis schwach gelb gefärbte Zone; mit n-Hexan/Toluol (10 + 2 Vol.-Teile) folgt dann der μ -Sulfido-Komplex **48a** (90 mg) als olivgrüne bis braungelbe Zone. Zur weiteren Reinigung kann **4a** aus Ether/n-Hexan umkristallisiert werden. Ausb. 80 mg (70%). (Identifizierung der Reaktionsprodukte durch Massenspektrometrie und Vergleich der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten mit Literaturangaben [10] oder authentischen Proben.)

9. Umsetzung von Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)hydrogenselenidowolfram (1g**) mit Bis[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)chrom]**

100 mg (0.25 mmol) **1g** und 100 mg (0.25 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Cr}]_2$ werden in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst und 60 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung verfärbt sich allmählich von tiefgrün nach tief rotbraun. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in wenig Toluol aufgenommen und wie in Arbeitsvorschrift 8. chromatographiert. Mit n-Hexan eluiert man zunächst ca. 65 mg **2d** als schwach gelbliche Zone; mit n-Hexan/Toluol (10 + 2 Vol.-Teile) folgt dann der μ -Selenido-Komplex **4c** (ca. 90 mg) als olivgrüne bis braungelbe Zone. Zur weiteren Reinigung kann **4c** aus Ether/n-Hexan umkristallisiert werden. Ausb. 80 mg (75%). (Identifizierung der Reaktionsprodukte durch

Massenspektrometrie und Vergleich der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten mit Literaturangaben [10,13] oder authentischen Proben.)

10. Umsetzung von *Tricarbonyl*(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(hydrogensulfido)wolfram (**1e**) mit *Tricarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)methylchrom

200 mg (0.5 mmol) **1e** und 110 mg (0.5 mmol) (η^5 -C₅H₅)(CO)₃CrCH₃ werden in 35 ml Hexan gelöst und 60 min lang am Rückfluss erhitzt. Danach zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der verbleibende braune Rückstand wird in wenig Toluol gelöst und an einer wassergekühlten, mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan beschickten Säule (l 20 cm, \varnothing 1 cm) chromatographiert. Zunächst eluiert man mit reinem n-Hexan ca. 30 mg eines Gemisches aus dem Hydrido-Komplex **2e** und unverbrauchtem (η^5 -C₅H₅)(CO)₃CrCH₃ als zitronengelbe, blasse Zone. Der μ -Sulfido-Komplex **4a** folgt mit n-Hexan/Toluol (2 + 1 Vol.-Teile) als olivgrüne bis braungelbe Zone (etwa 80 mg). (Identifizierung der Komponenten durch Vergleich der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit Angaben in der Literatur [6,10,13], durch Massenspektrometrie und durch Vergleich mit authentischen Proben.)

11. Umsetzung von *Tricarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)(hydrogensulfido)chrom (**1a**) mit *Tricarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram-Tetrafluorborat (**11a**)

Eine Lösung von 400 mg (2 mmol) **2a** in 10 ml THF wird bei -78°C mit 65 mg (2 mmol) elementarem Schwefel versetzt und unter Lichtausschluss 20 min lang intensiv gerührt. In diese Lösung lässt man eine aus 700 mg (2 mmol) **6** und 0.30 ml (2 mmol) HBF₄-Lösung in Ether hergestellte Lösung von **11a** mittels einer Kanüle einfließen. Nach 10 min Rühren werden 2 ml Diisopropylamin zugegeben. Man lässt das Reaktionsgemisch während ca. 3 h auf 0°C erwärmen. Danach zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Den Rückstand nimmt man in etwas Toluol auf und chromatographiert an einer mit Florisil/n-Hexan beschickten und auf -20°C thermostatisierten Säule (l 40 cm, \varnothing 1.5 cm). Mit n-Hexan eluiert man zunächst eine geringe Menge unverbrauchtes **6** als gelbliche Zone. Der μ -Sulfido-Komplex **4a** folgt mit n-Hexan/Toluol (1 + 1 Vol.-Teile) als gelbbraune bis olivgrüne breite Zone. Zuletzt eluiert man mit Toluol/Ether (1 + 1 Vol.-Teile) den μ -Sulfido-Komplex **3a** als tiefgrüne Zone. Ausbeute 250 mg (66%) an **4a** nach Umkristallisation aus n-Hexan; 380 mg (55%) **3a** nach Umkristallisation aus Methylenchlorid/n-Pentan. (Identifizierung der Komponenten durch IR-, $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit Angaben in der Literatur [9a,10] sowie durch Massenspektrometrie.)

12. *Hexacarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(μ -sulfido)diwolfram (**10**)

Variante A. 175 mg (0.5 mmol) **6** werden bei -30°C in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 0.67 ml (0.5 mmol) einer HBF₄-Lösung in Ether (0.75 mol/l) versetzt. Nach 1 h Rühren bei -30°C lässt man die violette Lösung mittels einer Kanüle in eine auf -78°C gekühlte Lösung von 210 mg **1e** in 10 ml CH₂Cl₂ einfließen. Nach weiteren 30 min Rühren gibt man 1 ml Diisopropylamin zu und beobachtet dabei sofortigen Farbumschlag nach tiefgrün. Man lässt auf 0°C erwärmen und zieht das Lösungsmittel dann im Vakuum ab. Den schwarzgrünen Rückstand nimmt man in wenig Toluol auf und chromatographiert ihn bei -20°C an Florisil/n-Hexan (Säule: l 40 cm, \varnothing 1.5 cm). Nach einem nicht näher identifizierten gelbbraunen Vorlauf kann man den μ -Sulfido-Komplex **10** als tiefgrüne, breite Zone mit n-

Hexan/Ether (5 + 2 Vol.-Teile) eluieren. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan (1 + 4 Vol.-Teile) ergibt **10** als grünschwarzes, mikrokristallines Pulver. Ausb. 280 mg (70%).

Variante B. Eine Lösung von 330 mg (0.85 mmol) $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{PF}_6]$ in 10 ml CH_2Cl_2 wird mit 330 mg (0.8 mmol) **2e** bei -30°C nach Ref. 8a umgesetzt. Die violette Lösung lässt man sodann in eine auf -78°C gekühlte Lösung von 350 mg (0.8 mmol) **1d** in 10 ml CH_2Cl_2 einfließen. Nach 10 min Rühren setzt man 1 ml Diisopropylamin zu. Man beobachtet sofortigen Farbumschlag nach braungrün, lässt langsam auf 0°C erwärmen und arbeitet die Reaktionslösung auf (vgl. Variante A). Ausb. 180 mg (30%). IR ($\nu(\text{CO})$, cm^{-1}): 2019w; 1994s; 1930vs,br (CDCl_3); 2025w; 2018w; 1996s; 1936vs; 1923sh (n-Hexan). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, 25°C , CDCl_3): δ (C_5H_5) 5.54 (s, 5H); δ (C_5Me_5) 1.94 (s, 15H). Elementaranalyse: Gef.: C, 33.21; H, 2.62; O, 12.54; W, 47.63; $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{SW}_2$ (768.15) ber.: C, 32.83; H, 2.62; O, 12.49; W, 47.87%. Molmasse 768 (EI-MS bzgl. ^{184}W , ^{32}S). (Die μ -Sulfido- und μ -Selenido-Komplexe **3b** und **3d** lassen sich nach entsprechenden Verfahren gewinnen.)

Dank

Diese Arbeit erfuhr grosszügige Unterstützung durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie, wofür wir an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Literatur

- 1 R.A. Fischer, H.-J. Kneuper und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 365 (vorstehend).
- 2 W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 56.
- 3 W.A. Herrmann, Ch. Hecht und H.-J. Kneuper, *Angew. Chem.*, 99 (1987) im Druck.
- 4 W. Danzer, W.P. Fehlhammer, G. Thiel, Anh Thu Liu und W. Beck *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1682.
- 5 W. Beck, W. Danzer und G. Thiel, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1978) 582.
- 6 H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 124 (1977) 167.
- 7 W.A. Herrmann, J. Rohrmann, M.L. Ziegler und Th. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 221.
- 8 (a) W. Beck, H. Bauer, K. Raab, B. Olgemüller, K. Schloter, K. Sünckel und G. Urban, *Inorg. Synth.*, (1986) im Druck; (b) W. Beck und K. Schloter, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1214; (c) K. Sünckel, U. Nagl und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) 227; (d) F.J. Regina und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3803.
- 9 (a) M. Herberhold, W. Jellen und H.H. Murray, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) 65; (b) M.A. Jennings und A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 231.
- 10 (a) T.J. Greenhough, B.W.S. Kolthammer, P. Legzdins und J. Trotter, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3543; (b) W.A. Herrmann, J. Rohrmann und A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) C1; (c) L.Y. Goh, T.W. Hambley und G.B. Robertson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1458.
- 11 (a) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1471; (b) D.D. Watkins und T.A. George, *J. Organomet. Chem.*, 102 (1975) 71.
- 12 T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1950) 104.
- 13 E.O. Fischer, W. Hafner und H.O. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 282 (1955) 47.