

$[\text{CpMo}(\mu\text{-Se})(\mu\text{-SePh})_2]$: ein vierfach chalcogenato-verbrückter Dimolybdän-Komplex mit ungewöhnlicher Struktur

Harald Rakoczy, Martin Schollenberger, Bernhard Nuber und Manfred L. Ziegler [†]

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 9. Juli 1993)

Abstract

The metal–metal triple bond of $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**1**) reacts with PhSeMgBr or PhSeLi to give the doubly-bridged complex $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-SePh})_2]$ (**2b**), containing no metal–metal bond. Compound **2b** decarbonylates by reaction with selenium powder to produce fourfold-bridged $[\text{CpMo}(\mu\text{-Se})(\mu\text{-SePh})_2]$ (**3**), containing a formal metal–metal double bond. The structures of **2b** and **3** have been analysed by X-ray diffraction.

Zusammenfassung

Die Metall–Metall–Dreifachbindung in $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**1**) reagiert mit PhSeMgBr oder PhSeLi unter Bildung von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-SePh})_2]$ (**2b**), einem Komplex ohne Metall–Metall-Bindung. **2b** reagiert mit grauem Selen unter Decarbonylierung zum Komplex $[\text{CpMo}(\mu\text{-Se})(\mu\text{-SePh})_2]$ (**3**), der eine vierfach überbrückte Metall–Metall-Doppelbindung enthält. Von **2b** und **3** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Key words: Selenium; Molybdenum

1. Einleitung

Metall–Schwefel-Komplexe, insbesondere Molybdän–Schwefel-Komplexe, sind als Modellspezies für die Wirkungsweise und die Struktur von Enzymen von Interesse [1]. Ebenso spielen Metallsulfide eine wichtige Rolle bei der Entschwefelung fossiler Brennstoffe durch Hydrierung (z.B. Hydrodesulfurierung HDS [2]). Die Suche nach entsprechenden M–S-Modellverbindungen führte zu einer Vielzahl von neuen Komplexen mit einer interessanten und originellen Strukturchemie [3]. So wurden auch die doppelt chalcogenato-überbrückten Carbonyldimolybdänkomplexe $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-EPh})_2]$ (E = S (**2a**), Se (**2b**), Te (**2c**)) beschrieben [4]. Diese Verbindungen unterliegen unter milden thermischen Bedingungen einer

partiellen Decarbonylierung, wobei Komplexe des Typs $[\text{CpMo}(\text{CO})(\mu\text{-EPh})_2]$ gebildet werden [5]. Bislang konnten nur die Molekülstrukturen von **2a** und **2c** röntgenographisch untersucht werden [4a–c].

Wir berichten erstmals über die Struktur der homologen Selenverbindung $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-SePh})_2]$ (**2b**), so daß nun ein direkter Strukturvergleich möglich ist. Allen drei Verbindungen ist der gefaltete Mo_2E_2 -Ring gemeinsam. Dabei nehmen die Mo–E-Bindungslängen erwartungsgemäß vom Schwefel zum Tellur hin zu. Die großen Molybdän–Molybdän-Abstände weisen in allen drei Verbindungen auf das Fehlen einer Metall–Metall-Bindung hin.

Weiterhin berichten wir über die Reaktion von **2b** mit grauem Selen in siedendem CH_2Cl_2 . Dabei decarbonyliert **2b** vollständig unter Bildung des neuartigen Komplexes $[\text{CpMo}(\mu\text{-Se})(\mu\text{-SePh})_2]$ (**3**). Die Röntgenstrukturanalyse von **3** zeigt, daß zwei nahezu senkrecht zueinanderstehende Mo_2Se_2 -Vierringe, die über die beiden Molybdänatome als gemeinsame Eckpunkte miteinander verbunden sind, als zentrale Struktureinheit vorliegen.

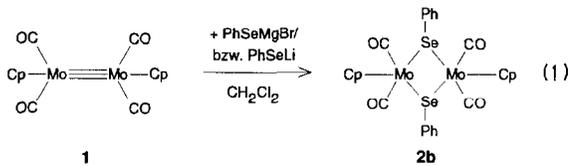
Correspondence to: Prof. Dr. Gottfried Huttner, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Deutschland.

[†] Verstorben am 30. April 1991.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Struktur von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-SePh})]_2$ (**2b**) im Vergleich mit seinen S- (**2a**) und Te- (**2c**) Homologen

Die thermische Reaktion von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) mit PhSeMgBr bzw. PhSeLi in CH_2Cl_2 führt in guter Ausbeute zu dem Komplex $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-SePh})]_2$ (**2b**) (Gl. (1)), der zuvor schon auf anderen Reaktionswegen synthetisiert werden konnte [4b–d]. **2b** wurde erstmalig röntgenstrukturanalytisch charakterisiert (Tabellen 1 und 6).



Die Molekülstruktur von **2b** (Abbn. 1 und 2, Tabelle 2) zeigt, daß jedes Molybdän-Atom von zwei termi-

TABELLE 1. Lageparameter ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^3$) von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-SePh})]_2$ (**2b**)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mo(1)	-1188(1)	2574(1)	2166(1)	29(1)
Mo(2)	2117(1)	1849(1)	1175(1)	32(1)
Se(1)	441(1)	3288(1)	1323(1)	32(1)
Se(2)	1410(1)	1745(1)	2450(1)	33(1)
C(1)	-1626(11)	1279(6)	2301(5)	41(3)
O(1)	-1836(8)	507(4)	2371(3)	54(3)
C(2)	-2391(11)	2142(6)	1281(5)	43(4)
O(2)	-3145(8)	1852(5)	769(3)	64(3)
C(3)	3416(10)	2835(6)	1025(5)	42(3)
O(3)	4211(8)	3419(4)	898(4)	65(3)
C(4)	3978(12)	1481(6)	1803(5)	50(4)
O(4)	5044(8)	1239(5)	2180(4)	76(3)
C(10)	-693(13)	3705(8)	3037(7)	72(5)
C(11)	-1504(18)	4120(7)	2488(6)	70(6)
C(12)	-2801(16)	3737(10)	2340(7)	84(6)
C(13)	-2845(15)	3012(9)	2826(8)	87(7)
C(14)	-1488(17)	3005(7)	3258(5)	66(5)
C(15)	189(12)	1347(6)	260(5)	48(4)
C(16)	1479(12)	1452(6)	-8(5)	47(4)
C(17)	2517(12)	824(6)	342(5)	51(4)
C(18)	1831(12)	349(6)	841(5)	50(4)
C(19)	418(11)	664(6)	784(5)	38(3)
C(20)	47(12)	3764(6)	-153(4)	47(4)
C(21)	-721(14)	4147(6)	-785(5)	61(5)
C(22)	-2167(14)	4440(6)	-858(6)	64(5)
C(23)	-2819(12)	4360(7)	-287(6)	62(4)
C(24)	-2096(12)	3983(6)	347(5)	52(4)
C(25)	-682(11)	3677(5)	422(4)	36(3)
C(26)	3497(11)	2074(6)	3733(4)	49(4)
C(27)	4522(12)	2572(7)	4199(5)	59(4)
C(28)	4799(11)	3472(7)	4074(5)	51(4)
C(29)	4111(11)	3886(6)	3476(5)	53(4)
C(30)	3135(10)	3408(6)	2978(5)	44(3)
C(31)	2802(9)	2497(6)	3112(4)	36(3)

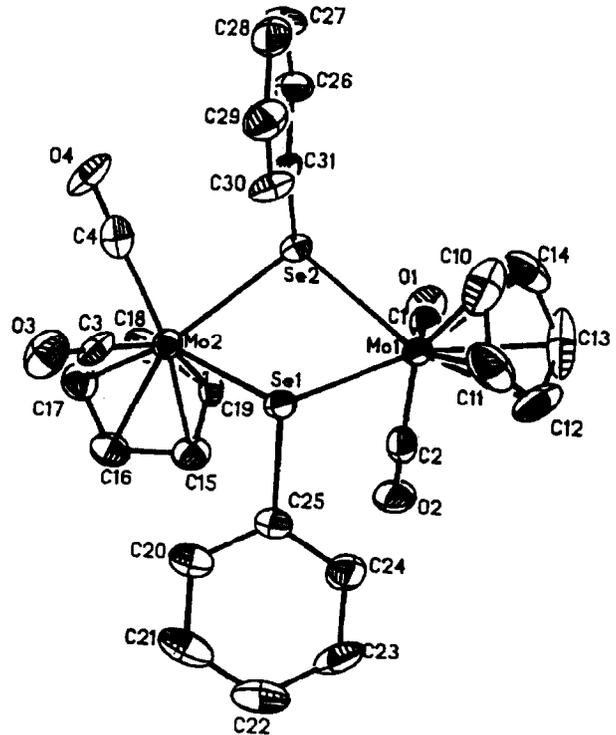


Abb. 1. Struktur von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-SePh})]_2$ (**2b**) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Die Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

nalen Carbonylgruppen und einem η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden umgeben ist. Zusätzlich werden die beiden Molybdänatome durch zwei verbrückende Phenylselenido-Liganden verknüpft.

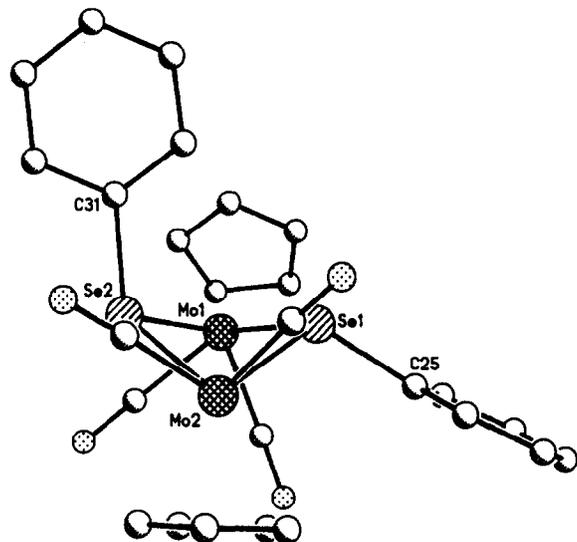


Abb. 2. Struktur von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-SePh})]_2$ (**2b**); Seitenansicht des Mo_2Se_2 -Vierrings. Die Wasserstoffatome und die Mo-Cp-Bindungen sind nicht eingezeichnet.

TABELLE 2. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-SePh})_2]$ (**2b**)

Mo(1)–Mo(2)	405.4	Mo(1)–Se(1)–Mo(2)	100.0(1)
Mo(1)–Se(1)	263.3(2)	Mo(1)–Se(2)–Mo(2)	99.4(1)
Mo(1)–Se(2)	266.1(1)	Mo(1)–Se(1)–C(25)	113.0(3)
Mo(2)–Se(1)	265.9(1)	Mo(2)–Se(1)–C(25)	111.3(3)
Mo(2)–Se(2)	265.6(1)	Mo(1)–Se(2)–C(31)	109.8(3)
Se(1)–C(25)	192.2(8)	Mo(2)–Se(2)–C(31)	108.3(3)
Se(2)–C(31)	196.0(8)	Se(1)–Mo(1)–Se(2)	72.4(1)
Mo–C _{CO} ^a	195.4	Se(1)–Mo(2)–Se(2)	72.0(1)
Mo–C _{Cp} ^a	231.1		

^a Mittelwert.

Trotz der symmetrischen chemischen Konstitution hat das Molekül **2b** nur C_1 -Symmetrie. Die Mo–Se-Bindungslängen liegen zwischen 263.3(2) und 266.1(1) pm. Der Mo–Mo-Abstand ist mit 405.4 pm nichtbindend.

Der zentrale Mo_2Se_2 -Vierring ist gefaltet. Er weist einen Winkel von 48° zwischen den Se–Mo–Se-Ebenen auf, bzw. einen Winkel von 37.9° zwischen den Mo–Se–Mo-Ebenen. Die Phenylreste, die Cp-Ringe und paarweise die CO-Gruppen stehen bezogen auf den Mo_2Se_2 -Ring jeweils *trans*-zueinander. Diese *trans*-Stellung bedingt, daß ein Phenylrest quasi-axial und der andere Phenylrest quasi-äquatorial zum Mo_2Se_2 -Vierring angeordnet ist. Ebenso nimmt ein Cp-Ring relativ zur jeweiligen Se–Mo–Se-Ebene eine mehr axiale, der andere Cp-Ring eine mehr äquatoriale Position ein (Abb. 2).

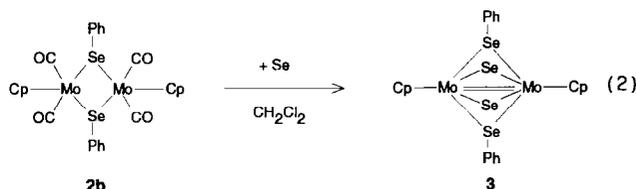
Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **2b** schließt die Lücke zwischen $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-SPh})_2]$ (**2a**) und $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-TePh})_2]$ (**2c**), so daß nun ein direkter Vergleich möglich ist (Tabelle 3) [4a–c].

Erwartungsgemäß nehmen die Mo–E-Bindungslängen und der Mo–Mo-Abstand vom Schwefel zum Tellur hin zu (steigender Atomradius). Entsprechend werden die Mo–E–Mo-Bindungswinkel vom Schwefel zum Tellur hin kleiner (grundsätzlich sind die Winkel an den Chalcogenatomen in homologen Verbindungen bei Tellur kleiner als bei Schwefel [4a]). Alle drei Komplexe kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Im Unterschied zur Te-Verbindung **2c**, in der eine transannuläre partielle Bindung zwischen den Te-Atomen angenommen wird [4a], liegt in **2a** und **2b** nur eine sehr geringe oder keine Chalcogen–Chalcogen-Wechselwirkung vor. Dies erklärt den relativ großen Winkel zwischen den beiden Mo–Te–Mo-Ebenen in **2c** (59°) im Vergleich zu dem Winkel zwischen den beiden Mo–Se–Mo-Ebenen in **2b** (37.9°).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in allen drei Komplexen **2a–c** die gleichen wesentlichen Strukturmerkmale gefunden werden.

2.2. Umsetzung von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-SePh})_2]$ (**2b**) mit grauem Selen; Struktur von $[\text{CpMo}(\mu\text{-Se})(\mu\text{-SePh})_2]$ (**3**)

$[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-SePh})_2]$ (**2b**) unterliegt bei der thermischen Reaktion mit grauem Selen in CH_2Cl_2 einer vollständigen Decarbonylierung, wobei die Verbindung $[\text{CpMo}(\mu\text{-Se})(\mu\text{-SePh})_2]$ (**3**) gebildet wird (Gl. (2)). **3** wurde elementaranalytisch, spektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch (Tabellen 4 und 6) charakterisiert.



3 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Die Molekülstruktur zeigt (Abb. 3 und 4, Tabelle 5), daß in **3** zwei CpMo-Fragmente über zwei “nackte” Selen-Atome und zwei PhSe-Liganden verbrückt sind. Dabei stehen die beiden Phenylreste in *cis*-Position zueinander. Der Abstand der beiden Molybdän-Atome beträgt 265.3(2) pm und liegt im Bereich einer Mo–Mo-Doppelbindung [6]. Damit erfüllt **3** formal die 18 Valenzelektronenregel.

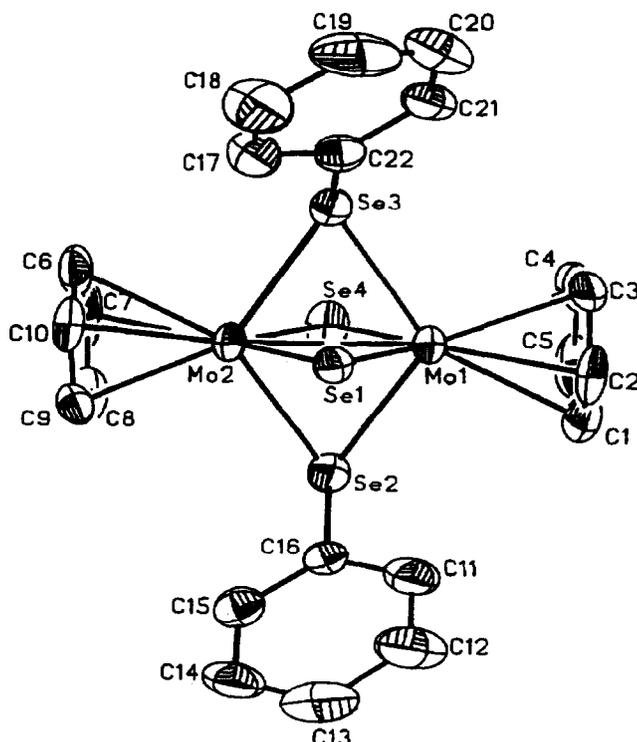
Das zentrale Element bilden zwei Mo_2Se_2 -Vierringe, die aus jeweils zwei gleichschenkligen Mo–Se–Mo-Dreiecken aufgebaut und über die beiden Molybdänatome als gemeinsame Eckpunkte verbunden sind (Abb. 3). Die Abstände der Molybdänatome zu

TABELLE 3. Vergleich ausgewählter Atomabstände (pm) und Bindungswinkel (°) in $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-EPh})_2]$; Bezeichnung der Atome wie in Abb. 1

	E = S (2a) [4a–c]	E = Se (2b)	E = Te (2c) [4a]
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Atomradius (pm)	104	117	137
E1–Mo1	255.3(3)	263.3(2)	286.5(5)
E1–Mo2	253.8(3)	265.9(1)	283.4(6)
E2–Mo1	253.0(3)	266.1(1)	278.5(5)
E2–Mo2	254.6(3)	265.6(1)	280.6(5)
Mo1–Mo2	391.6(1)	405.4	423
E1–E2	298.5(2)	312.7	324
Mo1–E1–Mo2	101.38(8)	100.0(1)	95.8(2)
Mo1–E2–Mo2	101.85(7)	99.4(1)	98.3(2)
E1–Mo1–E2	71.28(7)	72.4(1)	70.1(1)
E1–Mo2–E2	71.31(7)	72.0(1)	70.3(1)
Ebenenwinkel			
E1–Mo1–E2/ E1–Mo2–E2	35.8	48.0	47
Mo1–E1–Mo2/ Mo1–E2–Mo2	–	37.9	59

TABELLE 4. Lageparameter ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^3$) von $[\text{CpMo}(\mu\text{-Se})(\mu\text{-SePh})_2]$ (3)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mo(1)	3233(1)	1530(1)	1025(1)	39(1)
Mo(2)	2746(1)	4085(1)	814(1)	37(1)
Se(1)	1059(1)	2357(1)	573(1)	36(1)
Se(2)	3681(1)	2612(1)	53(1)	48(1)
Se(3)	2639(1)	3076(1)	1859(1)	45(1)
Se(4)	4968(1)	3268(1)	1276(1)	56(1)
C(1)	3770(18)	-574(11)	686(7)	83(7)
C(2)	2587(14)	-683(9)	885(7)	73(6)
C(3)	2789(14)	-421(10)	1486(6)	61(5)
C(4)	4096(14)	-158(11)	1668(6)	73(6)
C(5)	4682(14)	-245(12)	1160(8)	88(7)
C(6)	2251(15)	6205(10)	1139(6)	73(6)
C(7)	3437(14)	6289(10)	963(8)	90(7)
C(8)	3276(12)	6008(11)	358(7)	68(5)
C(9)	1951(13)	5774(10)	160(5)	62(5)
C(10)	1293(11)	5882(9)	644(6)	59(5)
C(11)	1753(13)	980(11)	-762(5)	71(5)
C(12)	930(13)	706(14)	-1244(5)	83(6)
C(13)	671(14)	1641(15)	-1691(6)	90(7)
C(14)	1272(13)	2856(14)	-1614(5)	74(6)
C(15)	2164(12)	3151(11)	-1078(5)	65(5)
C(16)	2370(11)	2206(10)	-642(4)	51(4)
C(17)	-150(10)	3581(11)	1758(5)	57(4)
C(18)	-1403(13)	3350(14)	1882(6)	83(6)
C(19)	-1587(14)	2304(15)	2243(6)	94(7)
C(20)	-565(15)	1527(14)	2498(5)	81(6)
C(21)	635(12)	1724(11)	2360(5)	57(4)
C(22)	869(10)	2748(10)	1983(4)	46(4)

Abb. 3. Struktur von $[\text{CpMo}(\mu\text{-Se})(\mu\text{-SePh})_2]$ (3) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Die Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

den "nackten" Selen-Brückenatomen liegen zwischen 246.0(2) und 250.7(2) pm und sind somit signifikant kürzer als die Mo-SePh-Bindungslängen (258.3(2) bis 261.2(2) pm).

Die zueinander *cis*-ständigen Phenylreste üben durch ihre räumliche Abstoßung einen erkennbaren sterischen Zwang auf die Molekülstruktur von 3 aus (Abb. 4). So ist der Mo(1)Se(2)Mo(2)Se(3)-Vierring leicht geknickt (der Winkel zwischen den Ebenen Mo(1)-Se(2)-Mo(2) und Mo(1)-Se(3)-Mo(2) beträgt 9.5°), während der zweite Mo₂Se₂-Vierring, der nahezu senkrecht zum erstgenannten Vierring steht, exakt planar ist. Auch sind die beiden Mo-Se(1)-Bindungslängen (Mittelwert 246.3 pm) gegenüber den Mo-Se(4)-Abständen (Mittelwert 250.5 pm) etwas verkürzt, und die beiden Cyclopentadienyl-Liganden stehen nicht genau parallel zueinander (Winkel zwischen den Normalen auf die Ebenen C1-C5 und C6-C10: 1.8° , Abb. 3). In einer Ansicht längs der Molybdän-Molybdän-Bindung ist zu erkennen, daß diese beiden Cp-Fünfringe gestaffelt angeordnet sind (Abb. 4).

Die Verknüpfung der beiden Cp-Molybdän-Einheiten durch die Brückenkopfpositionen der Molybdän-Zentren, in einem, aus zwei aufeinander senkrecht

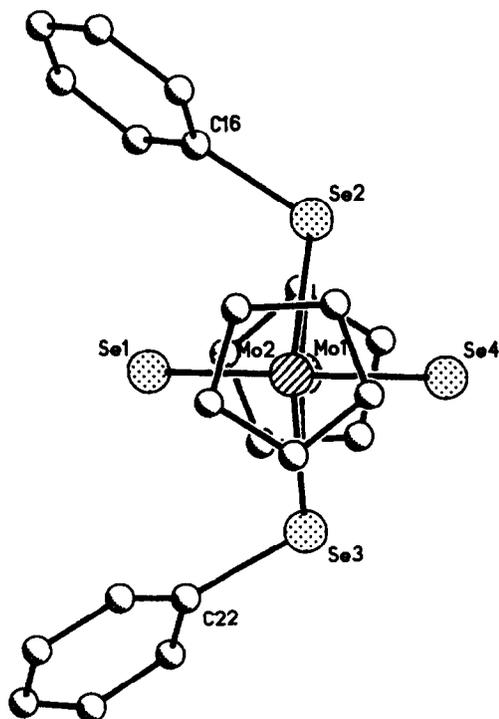
Abb. 4. Struktur von $[\text{CpMo}(\mu\text{-Se})(\mu\text{-SePh})_2]$ (3); Blick entlang der Molybdän-Molybdän-Bindungsachse. Die Wasserstoffatome und die Mo-C_{Cp}-Bindungen sind nicht eingezeichnet.

TABELLE 5. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) von $[\text{CpMo}(\mu\text{-Se})(\mu\text{-SePh})_2]_2$ (**3**)

Mo(1)–Mo(2)	265.3(2)	Mo(1)–Se(1)–Mo(2)	65.2(1)
Mo(1)–Se(1)	246.0(2)	Mo(1)–Se(2)–Mo(2)	61.6(1)
Mo(1)–Se(2)	258.3(2)	Mo(1)–Se(3)–Mo(2)	61.1(1)
Mo(1)–Se(3)	261.2(2)	Mo(1)–Se(4)–Mo(2)	64.0(1)
Mo(1)–Se(4)	250.7(2)	Mo(1)–Mo(2)–Se(1)	57.3(1)
Mo(2)–Se(1)	246.5(2)	Mo(1)–Mo(2)–Se(2)	58.9(1)
Mo(2)–Se(2)	259.7(2)	Mo(1)–Mo(2)–Se(3)	59.5(1)
Mo(2)–Se(3)	260.7(2)	Mo(1)–Mo(2)–Se(4)	58.1(1)
Mo(2)–Se(4)	250.3(2)	Mo(1)–Se(2)–C(16)	113.8(3)
Se(2)–C(16)	194.3(10)	Mo(1)–Se(3)–C(22)	110.8(3)
Se(3)–C(22)	193.8(11)	Mo(2)–Se(2)–C(16)	112.0(3)
Mo–C _{Cp} ^a	233.3	Mo(2)–Se(3)–C(22)	113.1(3)

^a Mittelwert.

stehenden, ebenen, viergliedrigen Ringen aufgebauten Käfig, ist ungewöhnlich. Unseres Wissens wurde ein vergleichbares Molekül bisher nur in dem salzartigen Komplex $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Mo})_2(\mu\text{-I})_4]\text{I}_3$ [7] röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen. Auch hier sind zwei viergliedrige Ringe über zwei Molybdän-Atome als gemeinsame Eckpunkte miteinander verbunden. Im Gegensatz zu **3** liegen in den artverwandten Verbindungen $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2(\mu, \eta^2\text{-S}_2)]$ [8a] und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2(\mu\text{-Se})_2(\mu, \eta^2\text{-Se}_2)]$ [8b] neben zwei Sul-

fid- bzw. Selenid-Brücken jeweils ein verbrückter, η^2 koordinierter S_2^{2-} bzw. Se_2^{2-} -Ligand vor.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft unter Argon durchgeführt. Vor Benutzung wurden die verwendeten Glasgeräte mehrmals am Ölpumpenvakuum evakuiert und mit Argon begast. Die Lösungsmittel wurden unter Schutzgas getrocknet und frisch destilliert verwendet. Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgte säulenchromatographisch (Mitteldrucksäule der Firma Büchi (460/32 mm), stationäre Phase: Kieselgel 60 (40–63 μm) der Firma Merck). Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden auf einem Schmelztisch mit Monoskop VS der Firma Hans Bock ermittelt und sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden in KBr als Festkörperspektrum mit dem Gerät Perkin-Elmer 983 aufgenommen. Zur Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurde das Gerät Bruker AC 300 (300 MHz) verwendet (Aceton- d_6 , interner Standard Aceton- d_6 , Raumtemperatur). Die Aufnahmen der Massenspektren erfolgte an dem Gerät Finnigan MAT 8200. Die Elementaranalysen wurden im

TABELLE 6. Kristallographische Daten von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-SePh})_2]_2$ (**2b**) und $[\text{CpMo}(\mu\text{-Se})(\mu\text{-SePh})_2]_2$ (**3**)

	2b	3
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Farbe	Dunkelbraun	Dunkelblau
Gitterkonstanten (pm; °)	929.9(3), 1455.1(3) 1916.2(5) 101.14	1038.9(5), 1008.6(4), 2278(1); 100.02
Z; V (10 ⁶ pm ³); F(000)	4; 2544; 1440	4; 2350.6; 1488
$d_{\text{rö}}$ (g cm ⁻³); μ (mm ⁻¹)	1.95; 3.57	2.24; 6.63
Kristallabmessungen (mm ³)	0.15 × 0.5 × 0.7	0.05 × 0.15 × 0.45
Mo-K α -Strahlung (pm)	71.073	71.073
Meßbereich; θ	3.0 < 2θ < 57.0°	3.0 < 2θ < 53.0°
h, k, l	0/13, 0/20, –26/26	0/13, 0/13, –29/29
Scan	ω	ω
Mögliche Reflexe	7068	5236
Unabhängige Reflexe ($I > 2.5 \sigma(I)$)	4317	2999
Absorptionskorrektur	8 Reflexe	7 Reflexe
(ψ -scans, Z.d. Refl., θ -Bereich)	7.0 < 2θ < 52.0°	8.0 < 2θ < 45.0°
Gerät (Graphitmonochromator, Microvax II)	Siemens (Nicolet-Syntex)-R3-Vierkreisdiffraktometer	AED-II, Siemens-Stoe-Diffraktion
Verfeinerung der	Anisotrop	Anisotrop
Nicht-Wasserstoffatome		
Wasserstoffatome	HFIX [10]	HFIX [10]
Shift/esd (max)	0.016	0.017
Restelektronendichte (e ⁻ Å ⁻³)	0.89/–1.00	0.86/–0.85
R; $R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / (\sum w F_o^2)]^{1/2}$	0.055; 0.043;	0.049; 0.041;
R_{merge}	0.016	0.034
GOOF = $[\sum w(F_o - F_c)^2 / (NO - NV)]$	2.43	1.83

Strukturermittlung: Patterson-, Fourier-, Differenzfourier-Synthesen, Programmsystem SHELXTL [11]; Atomfaktoren aus der Literatur [10]

Mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg ausgeführt.

Die metallorganischen Ausgangsverbindungen $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) und PhSeMgBr bzw. PhSeLi wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert [9].

3.1. Thermische Umsetzung von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) mit PhSeMgBr ; Darstellung von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-SePh})]_2$ (**2b**) [4b–d]

Zu 0.288 g (12 mmol) Magnesiumspänen werden unter Rühren bei Raumtemperatur 20 ml Diethylether und 1.3 ml (12 mmol) Brombenzol gegeben. Nachdem kein elementares Magnesium mehr im Reaktionsgemisch zu beobachten ist, werden 0.816 g (10.5 mmol) graues Selen (es entsteht eine helle, milchige Suspension) und anschließend 1.726 g (4 mmol) **1**, gelöst in 40 ml CH_2Cl_2 , hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 14 Stunden zum Sieden erhitzt, über eine G4-Umkehrfritte abfiltriert und das Lösungsmittel bei 10^{-1} mbar abgezogen. Das braune Rohprodukt wird in 15 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und chromatographiert. Hexan/ CH_2Cl_2 (2/1) eluiert gelbes Ph_2Se_2 . Mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1/1) erhält man rotbraunes **2b**. Durch Umkristallisation in Hexan/ CH_2Cl_2 (5/4) wird **2b** in Form von dunkelbraunen Kristallen erhalten.

$[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-SePh})]_2$ (**2b**). Ausbeute: 1.100 g (38% bez. **1**); Fp.: 150°C ; EI-MS: 690 ($M^+ - 2\text{CO}$); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1955m, 1931s, 1869s, 1848m ($\nu(\text{CO})$); $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 , 298 K): δ (ppm) = 5.5 (s, Cp-H, 10 H), 7.3–7.6 (m, Phenyl-H, 10 H). Gef.: C, 41.31; H, 2.72; $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Se}_2$ (746.24); ber.: C, 41.80; H, 2.70%.

3.2. Thermische Umsetzung von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\mu\text{-SePh})]_2$ (**2b**) mit Selen; Darstellung von $[\text{CpMo}(\mu\text{-Se})(\mu\text{-SePh})]_2$ (**3**)

0.250 g (0.3 mmol) **2b** werden mit 0.050 g (0.6 mmol) grauem Selen in 40 ml CH_2Cl_2 unter Rückfluß 14 h gekocht. Die Lösung wird abfiltriert, auf 17 ml eingeeengt und chromatographiert. Hexan/ CH_2Cl_2 (3/1) eluiert gelbes Ph_2Se_2 . Mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1/1) erhält man blaues **3**. Durch Umkristallisation in Hexan/ CH_2Cl_2 (2/1) wird **3** in Form von dunkelblauen Kristallen erhalten.

$[\text{CpMo}(\mu\text{-Se})(\mu\text{-SePh})]_2$ (**3**). Ausbeute: 0.190 g (72% bez. **2b**); Fp.: 190°C (Zers.); EI-MS: 792 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 , 298 K): δ (ppm) = 6.5 (s, Cp-H, 10 H), 7.8–7.9 (m, Phenyl-H, 10 H). Gef.: C, 33.86; H, 2.70; $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Mo}_2\text{Se}_4$ (792.12); ber.: C, 33.36; H, 2.54%.

Röntgenographische Daten [12], siehe Tabelle 6.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Für die Aufnahme der Massenspektren sowie der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren danken wir Frau Termin, Frau Fiedler, Frau Müller und Frau Fischer. Für die Durchführung der Elementaranalysen sind wir Frau Weiß, Frau Rumpf und Herrn Müller zu Dank verpflichtet.

Literatur und Bemerkungen

- (a) J.M. Bery, K.O. Hodgson, S.P. Cramer, J.L. Corbin, A.E. Elsberry, N. Pariyaelath und E.J. Stiefel, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 2774; (b) M. Kamata, T. Yashida und S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 3572; (c) L. Stryer, *Biochemie*, 5. Aufl., Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft mbH, Heidelberg, 1990, S. 202–203, 247; (d) S.P. Cramer, R. Wahl und K.V. Rajagopalan, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 7721.
- (a) F.E. Massoth, *Adv. Catal.*, **27** (1978) 265; (b) W. Eltzner, M. Breyse, M. Lacroix, C. Lequereq, M. Vrinat, A. Müller und E. Diekmann, *Polyhedron*, **7** (1988) 2405.
- J. Wachter, *Angew. Chem.*, **101** (1989) 1645; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28** (1989) 1613.
- (a) P. Jaitner und W. Wohlgenannt, *J. Organomet. Chem.*, **297** (1985) 281; (b) I.B. Benson, S.D. Killops, S.A.R. Knox und A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 1137; (c) R.D. Adams, D.F. Chodosh und E. Faraci, *Cryst. Struct. Commun.*, **7** (1978) 145; (d) P. Jaitner und W. Wohlgenannt, *Inorg. Chim. Acta*, **101** (1985) L43.
- P. Jaitner und W. Wohlgenannt, *J. Organomet. Chem.*, **233** (1982) 333.
- K. Endrich, R. Korswagen, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 923; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21** (1982) 919; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 1906.
- R. Poli, J.C. Gordon, J.U. Desai und A.L. Rheingold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1518.
- (a) H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Organometallics*, **1** (1982) 1107; (b) H. Brunner, J. Wachter und H. Wintergerst, *J. Organomet. Chem.*, **38** (1974) 395.
- (a) M.D. Curtis und R.J. Klingler, *J. Organomet. Chem.*, **161** (1978) 23; (b) M.D. Curtis, N.A. Fotinos, L. Messerle und A.P. Sattelberger, *Inorg. Chem.*, **22** (1983) 1559; (c) F. Taboury, *Ann. Chim. Physique*, **15** (1908) 5; (d) M. Sato und T. Yoshida, *J. Organomet. Chem.*, **38** (1974) 395.
- International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. 4, The Kynoch Press, Birmingham, 1964.
- G.M. Sheldrick, *SHELXTL-Programm*, Universität Göttingen, 1983.
- Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57434, der Autoren sowie des Zeitschriftenzitats angefordert werden.