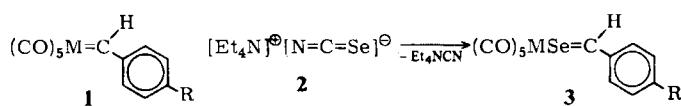


Ungewöhnliches Gleichgewicht zwischen η^1 - und η^2 -Isomeren von Selenobenzaldehyd-Komplexen**

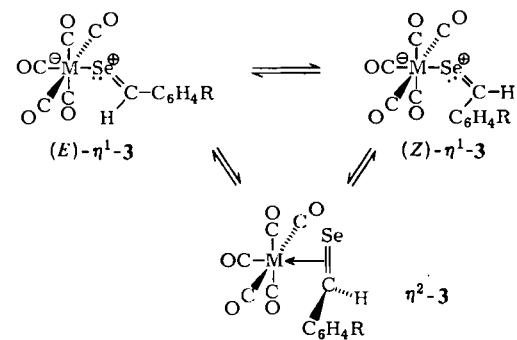
Von Helmut Fischer*, Siegfried Zeuner und Jürgen Riede

Seleno- und Telluroketone sind in freier Form monomer nicht beständig; sie lassen sich durch Umsetzung von Pentacarbonyl(diarylcarben)chrom und -wolfram mit Seleno- bzw. Tellurocyanat in der Ligandensphäre von Chrom und Wolfram aufbauen, da Komplexierung diese reaktiven Spezies stabilisiert^[1,2]. Nachdem uns kürzlich Isolierung und Charakterisierung von Benzyliden(pentacarbonyl)chrom und -wolfram-Komplexen gelungen ist^[3], sollten auch Komplexe mit Selenobenzaldehyd, der in freier Form ebenfalls nicht beständig ist, herzustellen sein. $(CO)_5W=C(H)Ph$ **1a**, aus $[Et_4N][CO_5W-C(H)(OMe)Ph]$ und $HBF_4 \cdot Et_2O$ bei $-90^\circ C$ in Dichlormethan in situ erzeugt, reagiert in einem CH_2Cl_2 -Pantan-Gemisch bereits bei $-78^\circ C$ augenblicklich mit $[Et_4N]NCSe$ **2** unter Bildung von $(CO)_5W[Se=C(H)Ph]$ **3a**^[4].



a, M = W, R = H; b, M = W, R = OMe; c, M = W, R = CF₃; d, M = Cr, R = OMe

Kristalle von **3a** sind bei Raumtemperatur kurzzeitig beständig. In Lösung liegt **3a** in einem Gleichgewicht dreier Isomere vor, in denen der Se=C(H)Ph-Ligand η^1 - oder η^2 -gebunden ist, wobei er im η^1 -Isomer darüber hinaus noch (Z)- oder (E)-konfiguriert sein kann.



Das IR-Spektrum zeigt im $\nu(CO)$ -Bereich (Hexan) neun Absorptionen der η^1 - und η^2 -Isomere: $\eta^1\text{-}3a$: 2068 (w), 1957 (m), 1950 (s), 1944 (m) cm⁻¹; $\eta^2\text{-}3a$: 2096 (s), 2027 (m), 2000 (s), 1985 (vs), 1975 (s) cm⁻¹. Die Absorptionen von $\eta^1\text{-}3a$ entsprechen in Intensitätsverteilung und relativen Bandenlagen weitgehend denjenigen von $(CO)_5W(Se=CPh_2)$, in dem der Se=CPh₂-Ligand ausschließlich η^1 -gebunden ist. Weil Se=C(H)Ph ein schlechterer σ -Donor/ π -Acceptor ist als Se=CPh₂, absorbiert $\eta^1\text{-}3a$ bei etwas kürzeren Wellenlängen. Die IR-Banden von $\eta^2\text{-}3a$ liegen in einem Bereich, in dem auch η^2 -Alken- und -Alkin-Komplexe, z. B. $(CO)_5W(H_2C=CH_2)$ und $(CO)_5W(HC\equiv CH)$ ^[5], absorbieren. Beim Abkühlen der Lösung von **3a** nehmen die Intensitäten der Banden der η^1 -

Isomere ab und die des η^2 -Isomers zu. Mit Abnahme der Temperatur verschiebt sich also das Gleichgewicht (in Hexan bei Raumtemperatur: $K = [\eta^1\text{-}3a]/[\eta^2\text{-}3a] = 0.2$) zur η^2 -Form. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante $K([\eta^1\text{-}3a]/[\eta^2\text{-}3a])$ in CH_2Cl_2 errechnet sich die Enthalpiedifferenz $\Delta H = 6.6 \pm 0.9$ kJ/mol. Geringere Polarität des Solvens begünstigt ebenfalls die η^2 -Form.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **3a** (Solvans und Standard: CD_2Cl_2) beobachtet man bei Raumtemperatur ein Multiplett bei $\delta = 7.4$ für die Phenylprotonen sowie ein Singulett bei $\delta = 8.65$ für das Aldehydproton (schnelle Umwandlung der Isomere ineinander). Beim Abkühlen verbreitert sich dieses Signal, und es verschwindet bei ca. $-65^\circ C$; ab $-80^\circ C$ erscheint dann ein Singulett bei $\delta = 8.2$, das wir der η^2 -Form zuordnen. Ein Singulett des Aldehydprotons der η^1 -Form ließ sich nicht beobachten, entweder wegen zu geringerer Konzentration der η^1 -Form – bei $-80^\circ C < 8\%$ (extrapoliert) – oder weil das Signal aufgrund der *E/Z*-Isomerisierung zu stark verbreitert ist. Auch das ¹³C-NMR-Spektrum von **3a** ist temperaturabhängig: Bei $-80^\circ C$ (CD_2Cl_2) findet sich die Resonanz des C(Se)-Atoms bei $\delta = 74.0$ (zum Vergleich C(Se) in $(CO)_5W(\eta^1\text{-}Se=CPh_2)$: 240.0^[1], [$(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mn(CO)_2$]₂ ($\mu_2\eta^2\text{-}Se=C_2H_2$): 56.7^[6]), bei $-15^\circ C$ lässt sich hingegen kein C(Se)-Signal mehr beobachten.

Auch im UV/VIS-Spektrum unterscheiden sich $\eta^1\text{-}3a$ und $\eta^2\text{-}3a$: $\eta^1\text{-}3a$ ist ähnlich wie die η^1 -Selenoketon-Komplexe tiefblau ($\lambda_{max} = 597$ nm), $\eta^2\text{-}3a$ gelbgrün ($\lambda_{max} = 425$ nm). Beim Abkühlen von Raumtemperatur auf $-78^\circ C$ ändert daher eine Lösung von **3a** in Hexan ihre Farbe reversibel von Blau nach Gelbgrün.

Die Röntgen-Strukturanalyse eines bei $-78^\circ C$ aus Hexan erhaltenen Kristalls **3a** zeigt die η^2 -Koordination des Se=C(H)Ph-Liganden (Abb. 1). Der C-Se-Abstand ist nur wenig kürzer als die Summe der Einfachbindungsradien von Kohlenstoff und Selen. Der Selenobenzaldehydligand steht nahezu auf Deckung mit O4-C4-W-C5-O5, CO(4) und CO(5) sind von ihm weg-, CO(2) und CO(3) hingegen leicht zu ihm hingebogen.

Ähnlich wie **3a** lassen sich auch die *para*-substituierten Selenobenzaldehyd-Komplexe von Wolfram **3b** und **3c** sowie von Chrom **3d** herstellen^[8]. Anders als bei **3a** liegt bei **3b** das η^1/η^2 -Gleichgewicht bereits bei Raumtemperatur auch in unpolaren Solventien stark auf der Seite des η^1 -

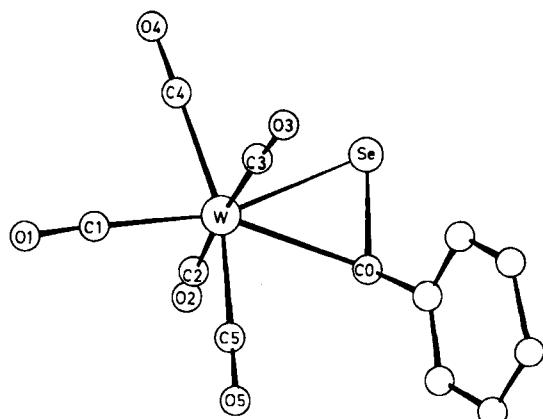


Abb. 1. Struktur des η^2 -Isomers des Selenobenzaldehyd-Komplexes **3a** im Kristall. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle (M1, M2), die sich jedoch bei Berücksichtigung der Standardabweichungen nicht signifikant unterscheiden. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$], M1 [M2]: W-Se 263.5(2) [263.7(2)], W-CO 240.9(14) [238.4(15)], CO-C 186.4(13) [187.6(15)]; Se-W-CO 43.10(32) [43.51(35)], W-Se-CO 61.98(41) [61.05(45)]; Diederwinkel zwischen der W-Se-CO- und der C1-C4-C5-Ebene: 5° [5°] [7].

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Fischer, Dr. S. Zeuner, J. Riede
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Isomers, bei **3d** läßt sich das η^2 -Isomer selbst IR-spektroskopisch nicht mehr nachweisen. Bei **3c** hat das η^1 -Isomer im Gleichgewicht bei Raumtemperatur in Hexan einen Anteil von <2%. Zunehmende Donorstärke der Arylgruppen ($C_6H_4CF_3 < C_6H_5 < C_6H_4OMe$) und Austausch des Aldehyd-H-Atoms durch eine Arylgruppe^[11] begünstigen somit das η^1 - gegenüber dem η^2 -Isomer.

$[(NH_3)_5Ru^{15}NN]^{\pm\pm}$ zeigt eine η^1 - η^2 - η^1 -Isomerisierungssequenz^[9], bei $(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(N_2)$ konnten η^1 - und η^2 -Isomer unterhalb von $-62^\circ C$ NMR-spektroskopisch nebeneinander nachgewiesen werden^[10]. In der Regel liegen $L_nM(XY)$ -Komplexe ($XY = N_2, O_2, S=CR_2, Se=CR_2, RP=CR_2$ etc.) entweder in der η^1 - oder in der η^2 -Form vor. An Selenobenzaldehyd-Komplexen können nun η^1/η^2 -Gleichgewichte, die bei einer Reihe von stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen Bedeutung haben^[11], in Abhängigkeit von Zentralmetall, Substituenten, Solvens und Temperatur direkt gemessen werden.

Eingegangen am 24. Mai,
in veränderter Fassung am 4. Juli 1984 [Z 851]

- [1] H. Fischer, S. Zeuner, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1365.
- [2] H. Fischer, S. Zeuner, *J. Organomet. Chem.* 252 (1983) C63.
- [3] H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 684.
- [4] Arbeitsvorschrift: Alle Arbeiten wurden unter N_2 und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Eine Lösung von 1.0 g (1.7 mmol) $[Et_4N](CO)_3W-C(H)(OMe)Ph$ in 30 mL CH_2Cl_2 wird bei $-90^\circ C$ mit 0.5 mL HBF_4 (54% in Et_2O) in 10 mL CH_2Cl_2 versetzt. Nach 1 min Rühren gibt man zur tiefroten Lösung 100 mL Pentan von $-90^\circ C$ und anschließend 0.40 g (1.7 mmol) $[Et_4N]NCSe$ in 7 mL CH_2Cl_2 . Die nun tiefblaue Lösung wird bei $-75^\circ C$ mit Pentan/ CH_2Cl_2 (3 : 1) an Silicagel chromatographiert und die grüne Zone eluiert. Der nach Absaugen des Lösungsmittels erhaltenen grünen Rückstand wird bei $-30^\circ C$ aus Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 500 mg (60%).
- [5] I. W. Stoltz, G. R. Dobson, R. K. Sheline, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 1264.
- [6] W. A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 95 (1983) 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 314; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 363.
- [7] **3a**: monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 3336.8(10)$, $b = 686.6(2)$, $c = 2376.6(6)$ pm, $\beta = 97.95(2)^\circ$, $Z = 16$, $\rho_c = 2.43$ g cm $^{-3}$, 3230 Reflexe, $R_w = 0.046$ (Syntex P2₁, Mo $K\alpha$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturermittlung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50954, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] **3b**: 1H -NMR ($CDCl_3$, Raumtemperatur): $\delta = 12.10$ (s, 1), 7.85 (d, 2), 6.83 (d, 2), 3.83 (s, 3); IR ($\nu(CO)$, Hexan): η^1 -**3b**: 2067 (m), 1954 (s), 1945 (s), 1937 (s) cm $^{-1}$; η^2 -**3b**: 2092 (w), 2024 (vw), 1996 (m), 1982 (m), 1871 (m) cm $^{-1}$. - **3c**: 1H -NMR (CD_2Cl_2 , Raumtemperatur): $\delta = 7.53$ (s, 1), 7.48 (m, 4); IR ($\nu(CO)$, Hexan): η^2 -**3c**: 2099 (m), 2032 (w), 2005 (s), 1989 (vs), 1981 (s) cm $^{-1}$. - **3d**: 1H -NMR ($CDCl_3$, Raumtemperatur): $\delta = 13.63$ (s, 1), 8.04 (d, 2), 6.97 (d, 2), 3.93 (s, 3); IR ($\nu(CO)$, Hexan): η^1 -**3d**: 2058 (m), 1956 (s), 1945 (vs) cm $^{-1}$.
- [9] J. N. Armor, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2560.
- [10] J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5087.
- [11] Vgl. z. B. M. Tsutsui, A. Courtney, *Adv. Organomet. Chem.* 16 (1977) 241; K. Tatsumi, M. Tsutsui, *J. Mol. Catal.* 13 (1981) 117; J. P. Collman, L. S. Hegedus: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Press, Mill Valley, CA, USA 1980.

Synthese, Struktur und Reaktionen clusterstabilisierter Phosphaalkene**

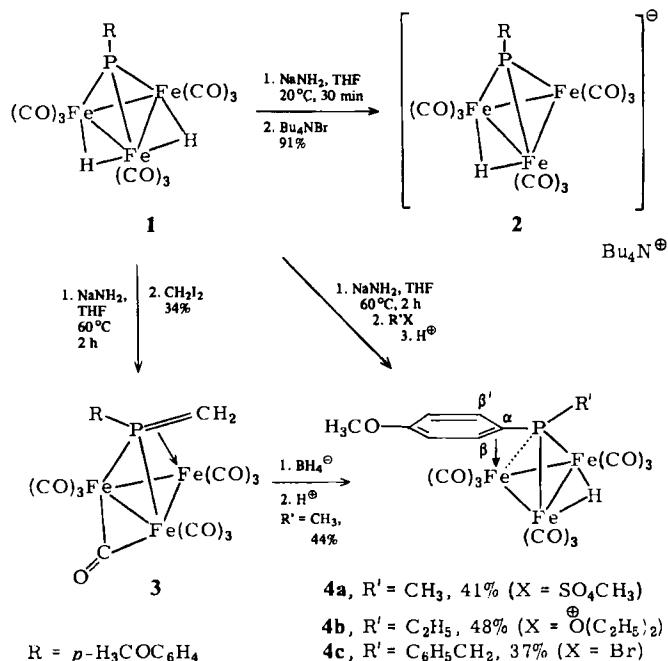
Von Konrad Knoll, Gottfried Huttner*,
Marek Wasiucionek und Laszlo Zsolnai

Phosphandiyliganden RP sind in neutralen Clustern als μ_3 -Brücken nützliche Baugruppen, die nicht in Reaktionen

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. K. Knoll, Dr. M. Wasiucionek, Dipl.-Chem. L. Zsolnai
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität Postfach 55 60, D-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. M. W. dankt dem IAESTE für ein Stipendium.

des Clusters eingreifen^[11]. Wir zeigen hier, daß nach doppelter Deprotonierung des Clusters $[(\mu_3-RP)Fe_3(CO)_9(\mu_2-H)_2]$ **1** dieser über die μ_3 -RP-Gruppe mit Elektrophilen reagiert. Mit CH_2I_2 entsteht der Cluster **3**, in dem erstmals ein Phosphaalken, $RP=CH_2$, als μ_3 - η^2 -Brücke stabilisiert ist; es läßt sich im Cluster zu einem neuartigen μ_3 - η^3 -Phosphinoliganden $RPCH_3$ reduzieren. Der dabei entstehende Cluster **4** ist auch direkt aus dem Phosphandiyl-Komplex **1** zugänglich.



Der Dihydrido- Fe_3 -Cluster **1** ($R=p-CH_3OC_6H_4$)^[2] reagiert mit $NaNH_2$ unter Deprotonierung; kurze Reaktionszeiten führen bei $20^\circ C$ zum Monoanion, das sich als Bu_4N^+ -Salz **2** isolieren läßt. Nach der Röntgen-Strukturanalyse^[3] ähnelt das tetraedrische Gerüst des Anions von **2** dem von $[(\mu_3-C_6H_5P)Fe_3(CO)_9(\mu_2-H)_2]$ ^[2] sehr. Die Lage der H-Brücke konnte direkt bestimmt werden; auch die unterschiedlichen FeFe-Abstände (267.8(3), 267.9(2), 271.8(3) pm) geben einen Hinweis auf die Position des H-Atoms, das wie erwartet die lange Bindung überbrückt^[2]. Die FeP-Abstände (214.5(3), 216.3(3), 216.3(3) pm) sind im Mittel 1 pm kürzer als in $[(\mu_3-C_6H_5P)Fe_3(CO)_9(\mu_2-H)_2]$ ^[2].

Läßt man **1** bei $60^\circ C$ 2 h mit $NaNH_2$ in Tetrahydrofuran (THF) reagieren, so entsteht eine außerordentlich luftempfindliche Substanz, bei der es sich nach Reaktivität und IR-Spektrum um ein Dianion handelt. Sie unterscheidet sich von dem Monoanion von **2** durch ihre ν_{CO} -Absorptionen: Die ν_{CO} -Banden des Anions von **2** sind im Mittel um 55 cm $^{-1}$, die des Dianions um 120 cm $^{-1}$ gegenüber denen von **1** langwellig verschoben. Mit CH_2I_2 reagiert das Dianion zum Neutralkomplex **3**.

In **3** wird eine der PFe-Bindungen durch eine CH_2 -Gruppe überbrückt. Der Verlust der μ_2 -H-Brücken von **1** wird durch eine μ_2 -CO-Gruppe elektronisch kompensiert. Der Ligand $RP=CH_2$ kann als koordinativ stabilisiertes Phosphaalken aufgefaßt werden. Diese Deutung wird durch die Röntgen-Strukturanalyse von **3**^[3] mit einem relativ kurzen PC-Abstand (176(1) pm) gestützt. In freien Phosphaalkenen ist die Bindung noch kürzer (168–172 pm)^[5]. Eine ähnliche Koordination wird bei reduzierten Nitril-^[6a] und Isonitrilliganden^[6b] in Fe_3 -Clustern beobachtet.