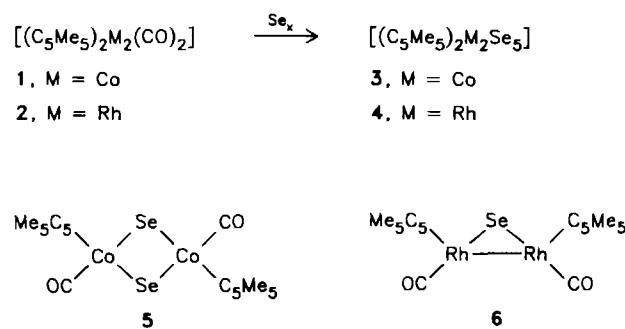


Synthese und Struktur von $[(C_5Me_5)_2M_2Se_5]$: Aufbau eines μ, η^2 -Tetraselenidliganden an der M-M-Doppelbindung von $[(C_5Me_5)_2M_2(\mu-CO)_4] (M = Co, Rh)^{**}$

Von *Henri Brunner, Walter Meier, Bernd Nuber,
Joachim Wachter* und Manfred L. Ziegler*

Eine rationelle Synthese chalkogenreicher Cyclopenta-dienylübergangsmetall-Komplexe gelingt durch Addition von elementarem Schwefel oder Selen an die M-M-Dreifachbindung der Komplexe $[(C_5Me_5)_2M_2(CO)_4]$ (M = Cr, Mo, W)^[1]. Über labile Addukte^[2] werden unter Substitution aller CO-Gruppen Komplexe mit ein- und zweiatomigen Chalkogenliganden in den verschiedensten Koordinationsformen gebildet. Brückenliganden mit mehr als zwei Atomen entstehen bei diesen Reaktionen nicht, obwohl sie bei Schwefel – nicht bei Selen! – wohldokumentiert sind^[3]. Wir berichten hier über die Synthese eines Tetraselenidliganden durch stufenweise Addition von Selen an die M-M-Doppelbindung von $[(C_5Me_5)_2M_2(\mu-CO)_2]$ (M = Co, Rh).

Die Umsetzung der Co_2 - bzw. Rh_2 -Komplexe **1** bzw. **2** mit grauem Selen im Überschluß in Toluol (18 h, Raumtemperatur) liefert nach Chromatographie an Al_2O_3 die carbonylfreien, diamagnetischen Komplexe **3** (violettbraun) bzw. **4** (dunkelgrün). Während die Bildung von **3** überraschend glatt verläuft (80% Ausbeute), wird **4** (19% Ausbeute) noch von zwei bisher nicht charakterisierten, ebenfalls CO-freien Produkten begleitet. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren^[4] von **3** und **4** sprechen für einen symmetrischen Bau. Die $^{77}\text{Se-NMR}$ -Spektren^[4] enthalten je zwei relativ breite Signalgruppen ohne Feinstruktur (Intensitätsverhältnis 3 : 2), deren chemische Verschiebungen eine auffällige Verwandtschaft zu denen von organischen Tetraseleniden zeigen^[5]. Weniger aussagekräftig sind sehr schwache IR-Absorptionen zwischen $\tilde{\nu} = 300$ und 400 cm^{-1} , dem Bereich von M-Se-M- und Se-Se-Schwingungen.



Eine Röntgen-Strukturanalyse^[6] ergab, daß in 4 zwei Typen von Selenidliganden vorliegen: ein Se^{2-} - und ein nahezu planarer Se_4^{2-} -Ligand befinden sich in einer Ebene (Abweichungen $\leq 0.009 \text{ \AA}$), die die Rh-Rh-Achse halbiert und senkrecht zu ihr steht (Abb. 1). Beide Liganden steuern nach der Edelgasregel zusammen acht Elektronen zur

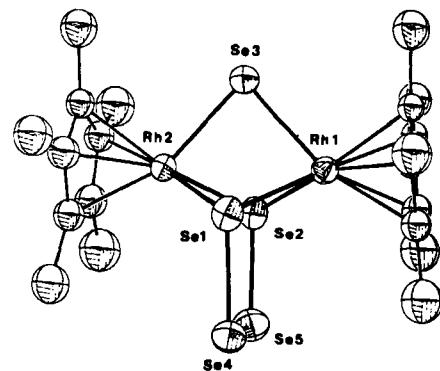


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP-Zeichnung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1-Se1 2.481(2), Rh1-Se2 2.460(2), Rh1-Se3 2.476(2), Rh2-Se1 2.479(2), Rh2-Se2 2.464(2), Rh2-Se3 2.473(2), Se1-Se4 2.373(2), Se2-Se5 2.370(2), Se4-Se5 2.368(2), Se1...Se2 3.115(2), Se1...Se3 3.102(2); Se1-Rh1-Se2 78.2(1), Rh1-Se1-Rh2 86.4(1), Rh1-Se2-Rh2 87.2, Rh1-Se3-Rh2 86.6(1), Rh1-Se1-Se4 105.2(1), Se1-Se4-Se5 98.6(1), Se2-Se5-Se4 99.5(1), Se2-Se1-Se3 60.3(0). Nur eines der beiden unabhängigen, nahezu identischen Moleküle ist abgebildet.

Elektronenbilanz der beiden Rh-Atome bei, wodurch diese unter Einbezug der fünf Elektronen der C_5Me_5 -Liganden Edelgaskonfiguration erreichen, ohne daß eine Metall-Metall-Bindung erforderlich ist. Die Se-Se-Abstände im Se_2^{2-} -Liganden sind nahezu gleich; der Mittelwert (2.37 Å) ähnelt den Abständen im trigonalen Selen^[7]. Von der Ringgröße scheint der relativ kleine Winkel $Se1-Se4-Se5$ (98.6(1)°) geprägt zu sein. $Se1$, $Se2$ und $Se3$ formen ein nahezu gleichseitiges Dreieck mit Abständen um 3.101 Å, die weit unter der Summe der van-der-Waals-Radien von zwei Se-Atomen (3.80 Å) liegen. Wechselwirkungen dieser Größenordnung reichen z. B. zur Dimerisierung zweier $[W(CO)_5(\eta^2-Se_2)]^{2-}$ -Moleküle in ein Molekül mit Se_4^{2-} -Brücke aus^[8]. Diese Tendenz setzt sich in abgeschwächter Form im Molekülgitter von 4 fort, in dem benachbarte Moleküle über intermolekulare Wechselwirkungen ($d_{Se-Se} = 3.50$ Å) zwischen $Se3$ des einen und $Se4/Se5$ des anderen zu Ketten verknüpft sind.

Diese strukturchemischen Befunde könnten die hohe Bildungstendenz der Komplexe 3 und 4 erklären. Die Reaktion von 1 mit S₈ führt nur zu $[(C_5Me_5)_2Co_2S_4]$ in geringer Ausbeute^[9]. Zu dem diese Verbindung charakterisierenden $\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2\text{-}S_2$ -Ligand gibt es auch ein Se-Analogon, wie das Beispiel $[(\text{triphos})_2Rh_2Se_4]PPPh_4$ ₂ (triphos = $H_3CC(CH_2PPh_2)_3$) zeigt^[10]. Stattdessen bildet sich bei 3 und 4 ein planares Se₄/Se-Ligandensystem, das alternativ als $\eta^3\text{-}Se_5$ -Ligand gesehen werden kann. Vergleichbare Schwefelliganden sind nicht planar^[11].

Die Stabilität der Polyselenidliganden in **3** und **4** ist so ausgeprägt, daß das aus **1** bei 0°C darstellbare, dunkelbraune Diselenaddukt **5**^[4] und das bekannte Monoselenaddukt **6**^[12] in Toluol bei Raumtemperatur zu Gemischen abreagieren, aus denen **3** bzw. **4** isoliert werden können. Da **5** und **6** in Toluol auch mit Selen gezielt in wesentlich besseren Ausbeuten zu **3** bzw. **4** umgesetzt werden können, lassen sich die Reaktionen **1** → **3** und **2** → **4** als stufenweise Addition von Selen an die M-M-Doppelbindung mit nachfolgender CO-Substitution deuten.

[*] Dr. J. Wachter, Prof. Dr. H. Brunner, W. Meier
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Dr. B. Nuber, Prof. Dr. M. L. Ziegler
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Reaktivität der M-M-Mehrfachbindung in Metallocarbonyl-Derivaten, 12. Mitteilung. - 11. Mitteilung: I. Bernal, M. Draux, H. Brunner, B. Hoffmann, J. Wachter, *Organometallics* 5 (1986) 655.

[1] Schwefelreiche Komplexe der Zusammensetzung $Cp_2M_2S_x$ ($x \geq 4$) werden referiert in J. Wachter, *J. Coord. Chem. B*, im Druck. Hinweise auf analoge Reaktionen mit Sauerstoff finden sich bei W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 111.

Eingegangen am 20. Mai,
veränderte Fassung am 18. Juli 1986 [Z 1784]

[2] K. Endrich, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1986.
 [3] T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* 97 (1985) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 742.
 [4] $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.52$ (3), 1.66 (4), 1.78 (5). $^{77}\text{Se-NMR}$ (47.7 MHz, CDCl_3 , Standard: SeMe_2 , extern): 3: $\delta = 618.6$ (Linienbreite 64 Hz), 779.1 (110 Hz); 4: $\delta = 485.2$ (54 Hz), 783.1 (54 Hz); Integrale 3:2. IR (KBr): 5: $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1988 \text{ cm}^{-1}$. Sämtliche Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, Se) und wurden durch Felddesorptions-Massenspektrometrie charakterisiert.
 [5] H. Eggert, D. Nielsen, L. Henriksen, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1725.
 [6] $P2_1/c$ C_{2h}^5 , $a = 20.513(7)$, $b = 16.619(5)$, $c = 15.315(3) \text{ \AA}$, $\beta = 107.48(2)^\circ$, $V = 4979.9 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$ (zwei unabhängige Moleküle). Stoe-Siemens-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$) $2.5 \leq 2\theta \leq 60^\circ$, 4805 gemessene Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, Patterson-, Rh, Se und Fourier-Methoden, anisotrope Verfeinerung bis $R_w = 4.0$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51978, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [7] P. Cherin, P. Unger, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1589.
 [8] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2053.
 [9] H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, G. Sergeson, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1060.
 [10] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5317.
 [11] G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 314; A. Müller, M. Römer, H. Böggel, E. Krickemeyer, D. Bergmann, *ibid.* 1984, 348.
 [12] W. A. Herrmann, C. Bauer, J. Weichmann, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1271.

Rückbindung zur Carbonylgruppe geschwächt wird. In den Massenspektren (Elektronenstoß-Ionisation) werden für alle drei Komplexe Linien der Molekülionen mit einer relativen Intensität zwischen drei und achtzehn Prozent beobachtet; dies unterstreicht die hohe kinetische Stabilität von **2a-c**.

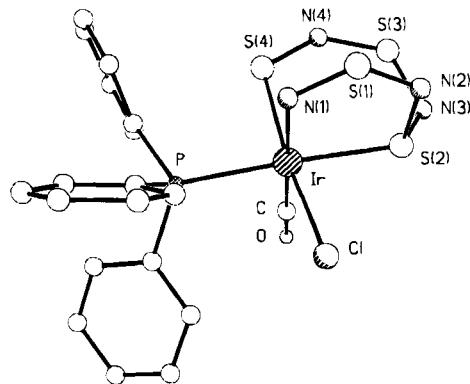
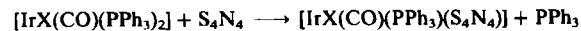


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall [4]. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Ir-N1 205.7(5), Ir-S2 239.1(3), Ir-S4 233.5(3), Ir-P 237.5(3), N1-S1 152.8(6), N2-S2 169.2(6), N3-S3 157.5(7), N4-S4 160.8(6), S1-N2 158.1(6), S2-N3 164.6(7), S3-N4 156.0(6), Ir-Cl 241.4(3), Ir-C 190.2(6), C-O 111.9(8); N1-Ir-S2 86.7(2), S2-Ir-S4 95.0(1), S2-Ir-Cl 79.6(1), N1-Ir-C 176.8(3), S4-Ir-C 94.3(2), N1-Ir-P 90.1(2), S4-Ir-P 89.9(1), C-Ir-P 89.8(2), N1-Ir-S4 82.4(2), N1-Ir-Cl 88.9(2), S4-Ir-Cl 170.0(1), S2-Ir-C 93.7(2), Cl-Ir-C 94.4(2), N2-S2-N3 103.4(3).

S_4N_4 als dreizähniger Ligand in $[\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{S}_4\text{N}_4)]$ -Komplexen**

Von Frank Edelmann, Herbert W. Roesky*,
 Claudia Spang, Mathias Noltemeyer und
 George M. Sheldrick

In allen bisher bekannten Addukten aus S_4N_4 und Übergangsmetallhalogeniden ist S_4N_4 über ein freies Elektronenpaar an einem Stickstoffatom an das Metallatom koordiniert^[1]. Die Vaska-Komplexe $[\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ **1** reagieren mit S_4N_4 unter Eliminierung von Triphenylphosphan zu $[\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{S}_4\text{N}_4)]$ **2**. Der Chlorokomplex **2a** ist bekannt^[2], aber nicht ausreichend charakterisiert.



1

2

a, X = Cl; b, X = Br; c, X = I

Die Komplexe **2a-c** sind intensiv rot, luftstabil und hydrolysebeständig. Die Reinheit konnte dünnenschichtchromatographisch (Kieselgel, Benzol; **2a**: $R_f = 0.8$) überprüft werden^[3]. Die IR-Spektren von **2a-c** zeigen eine deutliche Verschiebung der $\bar{\nu}(\text{CO})$ -Bande um mehr als 100 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen gegenüber denen der Ausgangsverbindungen (**1a**: 1951, **2a**: 2065; **1b**: 1955, **2b**: 2069; **1c**: 1975, **2c**: 2075 cm^{-1}). Die erhöhte CO-Bindungsordnung lässt sich durch oxidative Addition von S_4N_4 an das Ir-Atom erklären. Sie führt zu einer Minderung der Elektronendichte am Iridium, was zur Folge hat, daß die $d_{\pi}-p_{\pi}$ -

Einkristalle für eine Röntgen-Strukturanalyse^[4] von **2a** erhielten wir nach der Diffusionsmethode aus Benzol/Hexan. Die Kristalle enthalten pro mol **2a** zwei mol Benzol. Die Struktur von **2a** (Abb. 1) ist dadurch ausgezeichnet, daß sich das $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{PPh}_3]$ -Fragment in eine Schwefel-Stickstoff-Bindung (S4-N1) von S_4N_4 eingeschoben hat und S2 das Iridiumatom unter Bildung eines Bicyclo[4.3.0]-Gerüsts koordiniert. Von den beiden das Ir-Atom koordinierenden S-Atomen hat eines (S4) die Koordinationszahl (KZ) 2 und das andere (S2) die KZ 3. Das S-Atom mit der niedrigeren KZ sollte die höhere Elektronendichte und damit den kürzeren Ir-S-Abstand haben, was tatsächlich gefunden wird: Ir-S4 233.5(3), Ir-S2 239.1(3) pm. Unberücksichtigt bleibt bei dieser Überlegung, daß sich in *trans*-Stellung zu S4 das Cl-Atom und zu S2 der PPh_3 -Ligand befinden, die die Bindungslängen unterschiedlich beeinflussen. In $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{OsS}_7]$ mit gleichen Phosphanliganden findet man jedoch, daß das S-Atom mit der KZ 3 eine kürzere Os-S-Bindung hat als die beiden S-Atome mit der KZ 2^[5].

Ein eingegangen am 2. Juni,
 ergänzte Fassung am 4. Juli 1986 [Z 1798]

[1] A. Gieren, C. Hahn, B. Dederer, H. W. Roesky, N. Amin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 447 (1978) 179; U. Thewalt, B. Müller, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 828; U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 462 (1980) 221; U. Thewalt, *Angew. Chem.* 88 (1976) 807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 765; R. Christophersen, P. Klingelhöfer, U. Müller, K. Dehnicke, D. Rehder, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1631.
 [2] B. J. McCormick, B. Anderson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 3414.
 [3] Arbeitsvorschrift: **2a**: 0.12 g (0.65 mmol) S_4N_4 und 0.5 g (0.65 mmol) **1a** werden in 50 mL Benzol unter Röhren 4 h auf 50°C erhitzt, wobei die gelben Lösungen rotbraun werden. Die noch warme Lösung wird filtriert, das Filtrat mit 10 mL *n*-Hexan versetzt und in 0.5 h auf 4°C abgekühlt. Dabei fällt nicht umgesetztes S_4N_4 aus, das abfiltriert wird. Kühl man erneut auf 4°C, so fällt nach einigen Stunden **2a** als roter Niederschlag aus. Ausbeute: 0.2 g (40%), $F_p = 186^\circ\text{C}$. – **2b** und **2c** lassen sich analog darstellen. **2b**: Ausbeute 0.18 h (39%), Zers. bei 190°C. **2c**: Ausbeute 0.6 g (29%), Zers. bei 192°C.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. F. Edelmann, Dipl.-Chem. C. Spang, Dr. M. Noltemeyer, Prof. G. M. Sheldrick
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.