

## (Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazol- und -thiadiazol)carbonyl-(6B)-metall-Komplexe<sup>1)</sup>

Keith H. Pannell\*<sup>a</sup>, Armin J. Mayr<sup>a</sup>, Rodney Hoggard<sup>a</sup>,  
Jeffrey S. McKennis<sup>b</sup> und Jeffrey C. Dawson<sup>b</sup>

University of Texas at El Paso<sup>a</sup>, Department of Chemistry, El Paso,  
Texas 79968, USA, und

Oklahoma State University<sup>b</sup>, Department of Chemistry, Stillwater,  
Oklahoma 74074, USA

Eingegangen am 21. April 1982

Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazole **1** und -thiadiazole **2** reagieren mit Pentacarbonyl-(6B)-metall-(THF) zu stabilen Komplexen der Zusammensetzung M(CO)<sub>5</sub>(Selenadiazol) (**3** – **5**) und M(CO)<sub>5</sub>(Thiadiazol) (**6**), wobei die heteroaromatischen Liganden jeweils über N(2) komplexiert sind. Die Reaktionen von Cyclohexa-1,2,3-selenadiazol **1b** mit Mo(CO)<sub>4</sub>(Norbornadien) und mit Mo(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub> führen zu *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>(Selenadiazol)<sub>2</sub> mit zwei terminalen und zu [Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(Selenadiazol)<sub>3</sub> mit drei verbrückenden Selenadiazol-Liganden. Bei der Umsetzung von W(CO)<sub>5</sub>(Selenadiazol) mit Nonacarbonyldieisen wird ein, verglichen mit der analogen Reaktion des freien Liganden, veränderter Reaktionsverlauf beobachtet, was mit der Bildung einer labilen Stickstoff-pentacarbonylwolfram-Zwischenstufe erklärt werden könnte.

### Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazole and -thiadiazole Carbonyl Complexes of Chromium, Molybdenum, and Tungsten<sup>1)</sup>

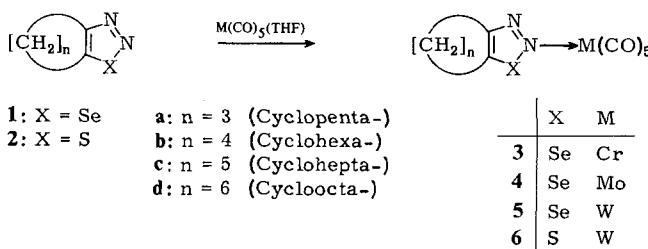
The reactions of cycloalkeno-1,2,3-selenadiazoles **1** and -thiadiazoles **2** with pentacarbonyl-(6B)-metal(THF) complexes afford stable compounds M(CO)<sub>5</sub>(selenadiazole) (**3** – **5**) and M(CO)<sub>5</sub>(thiadiazole) (**6**) with the heteroaromatic ligand coordinating via its nitrogen atom in the 2-position. Reactions of cyclohexa-1,2,3-selenadiazole **1b** with Mo(CO)<sub>4</sub>(norbornadiene) and with Mo(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub> produce a Mo(CO)<sub>4</sub>(selenadiazole)<sub>2</sub> complex with the two terminal selenadiazole ligands in the *cis*-position, and a complex [Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(selenadiazole)<sub>3</sub> with three bridging ligands, respectively. The reaction of Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> with W(CO)<sub>5</sub>(selenadiazole), as compared with the free ligand, leads to a small variation of the formed products which might be explained with the intermediate formation of a labile dinitrogen-pentacarbonyltungsten complex.

1,2,3-Selenadiazole und 1,2,3-Thiadiazole, die cyclischen Analoga der  $\alpha$ -Diazocarbonylverbindungen, reagieren mit Nonacarbonyldieisen unter Stickstoff-Eliminierung zu  $\alpha$ -Selenoketocarben- und  $\alpha$ -Thioketocarben-Komplexen, unter N<sub>2</sub>-Eliminierung und CO-Insertion zu  $\alpha$ -Selenoketoketen-Komplexen und unter Verlust von nur einem Stickstoff und gleichzeitiger Reduktion zu  $\alpha$ -Thioketoimin-Komplexen<sup>1a,2)</sup>. Um den Einfluß von anderen Übergangsmetallen auf das Reaktionsgeschehen zu studieren, führten wir die Umsetzungen von Cycloalkeno-1,2,3-selena- und -thiadiazolen (**1** und **2**) mit Carbonylkomplexen von Chrom, Molybdän und Wolfram durch, die leicht aus-

tauschbare Liganden besitzen (THF, Norbornadien, Acetonitril). Über die grundlegenden Ergebnisse haben wir bereits kurz berichtet<sup>1a)</sup>; in der Zwischenzeit ist auch eine Arbeit anderer Autoren mit ähnlichen Resultaten erschienen<sup>3)</sup>.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazolen **1** und Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazolen **2** mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)metall-Komplexen ( $M = Cr, Mo, W$ ) in Tetrahydrofuran führt ausschließlich zur Bildung der entsprechenden Pentacarbonyl(cycloalkeno-1,2,3-selenadiazol)metall- und Pentacarbonyl(cycloalkeno-1,2,3-thiadiazol)metall-Komplexe **3 – 6**. Die gelben Verbindungen sind in kristallinem Zustand weitgehend luftstabil, zersetzen sich aber in Lösung bei Sauerstoffeinwirkung und selbst unter Sauerstoffausschluß in halogenierten Lösungsmitteln.



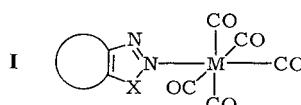
Tab. 1. IR- und UV-Daten der Komplexe **3 – 8**

	IR-Carbonylabsorption: $\text{cm}^{-1}$ (in Hexan)	UV-Spektrum: $\lambda_{\max}$ in nm ( $\epsilon \times 10^3$ ) in Hexan	
		in Methanol	
<b>3a</b>	2071 (w), 1992 (w), 1945 (s), 1923 (m)	455 (5.2), 240 (34)	
<b>3b</b>	2070 (w), 1989 (w), 1944 (s), 1920 (m)	450 (6.4), 237 (43)	412 (6.1), 240 (35)
<b>3c</b>	2069 (w), 1985 (w), 1943 (s), 1920 (m)	448 (6.3), 242 (46)	
<b>3d</b>	2069 (w), 1982 (w), 1945 (s), 1920 (m)	445 (6.9), 240 (48)	
<b>4b</b>	2070 (w), 1980 (w), 1935 (s), 1915 (m)	445 (7.1), 240 (49)	415 (6.0), 242 (42)
<b>5a</b>	2070 (w), 1980 (w), 1940 (s), 1920 (m)	445 (6.8), 240 (58)	
<b>5b</b>	2070 (w), 1980 (w), 1940 (s), 1920 (m)	442 (7.2), 240 (54)	410 (5.8), 240 (41)
<b>5c</b>	2075 (w), 1985 (w), 1940 (s), 1920 (m)	435 (8.7), 240 (58)	
<b>5d</b>	2072 (w), 1980 (w), 1942 (s), 1920 (m)	442 (8.8), 240 (59)	
<b>6b</b>	2073 (w), 1978 (w), 1936/1929 (s), 1915 (m)	420 (5.2), 385 (5.4) 240 (62)	420 (0.8), 372 (6.4) 240 (56)
<b>7</b>	2020 (w), 1907 (s), 1840 (s) <sup>a)</sup>	395, 320 <sup>b)</sup>	
<b>8</b>	1905 (s), 1818 (s) <sup>c)</sup>	498 (13), 359 (6.5) <sup>d)</sup>	

<sup>a)</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Das IR-Spektrum wurde durch Subtraktion der  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ - und  $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{L})$ -Spektren vom experimentell gemessenen bestimmt. – <sup>b)</sup> Wegen der Labilität von **7** konnte nur ein qualitatives UV-Spektrum aufgenommen werden (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). – <sup>c)</sup> In THF. – <sup>d)</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

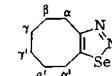
In Tab. 1 sind die Carbonylschwingungen der IR-Spektren der Komplexe **3 – 6** zusammengestellt. Die Tatsache, daß sich die Lage und die relativen Intensitäten der Carbonylbanden wenig mit der Größe des verknüpften alicyclischen Rings am Selenadiazolgerüst ändern, läßt darauf schließen, daß der Cycloalkenring relativ weit vom

Komplexzentrum entfernt ist und deshalb wenig Einfluß auf die Geometrie des Komplexes hat. Die NMR-Daten der Selenadiazolkomplexe (siehe Tab. 2) lassen Rückschlüsse auf die Art der Komplexierung des heteroaromatischen Liganden zu. Die Komplexierung am Selenatom oder am Stickstoff in Position 3 sollte einen merklichen Einfluß auf die Elektronendichte der diesen Atomen benachbarten Kohlenstoffatome im Cycloalkenring haben. Da sich nun weder die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz der  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatome noch die Resonanzfrequenz der  $\alpha$ -Wasserstoffatome von freiem und komplexgebundenem Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazol stark unterscheiden, liegt es nahe, Struktur I für die Komplexe 3–6 anzunehmen. Diese Struktur, d. h. Komplexierung von Selenadiazol und Thiadiazol über N(2), konnte mittlerweile auch durch Röntgenstrukturbestimmungen bestätigt werden<sup>3)</sup>.



Tab. 2. NMR-Spektren der Verbindungen 5a–d und der freien Selenadiazole 1a–d

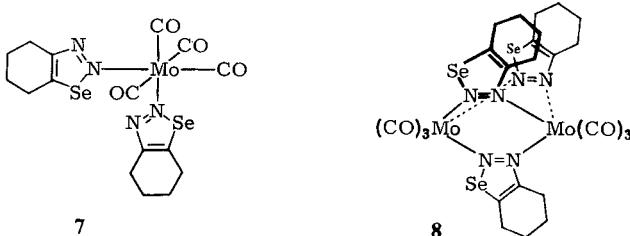
	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in $\text{CDCl}_3$ mit $\text{TMS}_{\text{int}}$ ): $\delta$ -Werte in ppm (bezogen auf TMS)			
	$\alpha\text{-CH}_2$	$\alpha'\text{-CH}_2$	$\beta\text{- und } \beta'\text{-CH}_2$	$\gamma\text{- und } \gamma'\text{-CH}_2$
5a	3.4–2.6 (m)			
1a	3.4–2.4 (m)			
5b	3.2 (m)	3.0 (m)	1.85 (m)	
1b	3.2 (m)	3.0 (m)	1.85 (m)	
5c	3.4 (m)	3.1 (m)	1.9 (m)	
1c	3.5 (m)	3.1 (m)	1.85 (m)	
5d		3.3 (AB)	1.9 (m)	1.6 (m)
1d		3.3 (m)	2.0 (m)	1.6 (m)
	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (in $\text{CDCl}_3$ mit $\text{TMS}_{\text{int}}$ ): $\delta$ -Werte in ppm (bezogen auf TMS)			
	$\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatome	$\text{sp}^3$ -Kohlenstoffatome	<i>trans</i> -CO	<i>cis</i> -CO
5a	nicht beobachtet	30.2, 29.4, 25.8	202.5	197.8
1a	169.8, 162.0	29.4, 29.2, 25.7		
5b	162.5, 159.5	25.2, 25.1, 22.6, 21.7	202.7	200.4
1b	156.5, 155.0	24.8, 24.7, 22.9, 21.5		



Die Elektronenspektren von 3–5 zeigen im sichtbaren Bereich nur eine kaum lösungsmittelabhängige Absorptionsbande (siehe Tab. 1). Eine ( $M \rightarrow L$ )-Charge-Transfer-Bande wie in den Spektren von vergleichbaren Carbonyl-(6B)-metall-Komplexen mit terminalen heterocyclischen Liganden, z. B.  $M(\text{CO})_5(\text{Pyridazin})$  ( $M = \text{Cr}, \text{W}$ )<sup>4,5)</sup>, tritt hier offensichtlich nicht auf. Ein möglicher Zusammenhang zwischen dem Vorliegen solcher Charge-Transfer-Banden und der Aromatizität des komplexgebundenen Heterocyclus wird zur Zeit in unserem Laboratorium untersucht.

Versetzt man eine Lösung von  $\text{Mo}(\text{CO})_4$ (Norbornadien) in unpolaren Solventien mit Cyclohexa-1,2,3-selenadiazol 1b, so fällt augenblicklich ein rotbrauner Komplex der Zusammensetzung  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{Selenadiazol})_2$  aus. Dieser Komplex (7) ist im Gegensatz

zu **3 – 6** recht labil und zersetzt sich in Lösung rasch zu **4b**. Die Umorientierung von **7** konnte sowohl IR-spektroskopisch verfolgt als auch präparativ nachgewiesen werden: beim Versuch, **7** säulenchromatographisch zu reinigen, wurden als einzige metallhaltige Verbindungen **4b** und Mo(CO)<sub>6</sub> isoliert. Die Elementaranalyse spricht eindeutig für die oben angegebene Zusammensetzung des Komplexes, das IR-Spektrum für die *cis*-Anordnung der beiden Selenadiazol-Liganden. Auch aus Analogiegründen (N(2)-Verknüpfung in **3 – 6**) schlagen wir Struktur **7** vor.



Auch Acetonitril ist ein sehr leicht austauschbarer Ligand in Carbonyl-(6B)-metall-Komplexen. Bei der Reaktion von Mo(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub> mit Cyclohexa-1,2,3-selenadiazol **1b** wird ein rotvioletter Komplex gebildet. Wegen der Ähnlichkeit seines Elektronenspektrums mit dem von (CO)<sub>3</sub>M(L)<sub>3</sub>M(CO)<sub>3</sub> (L = Pyridazin)<sup>5,6)</sup> ordnen wir dem Komplex die Struktur **8** zu, d. h. die Selenadiazol-Einheiten fungieren als verbrückende Liganden. Ungeklärt ist allerdings deren Orientierung: 1,2,3-Selenadiazol ist im Gegensatz zu Pyridazin ein unsymmetrischer Ligand, und es sind grundsätzlich zwei Isomere für **8** denkbar.

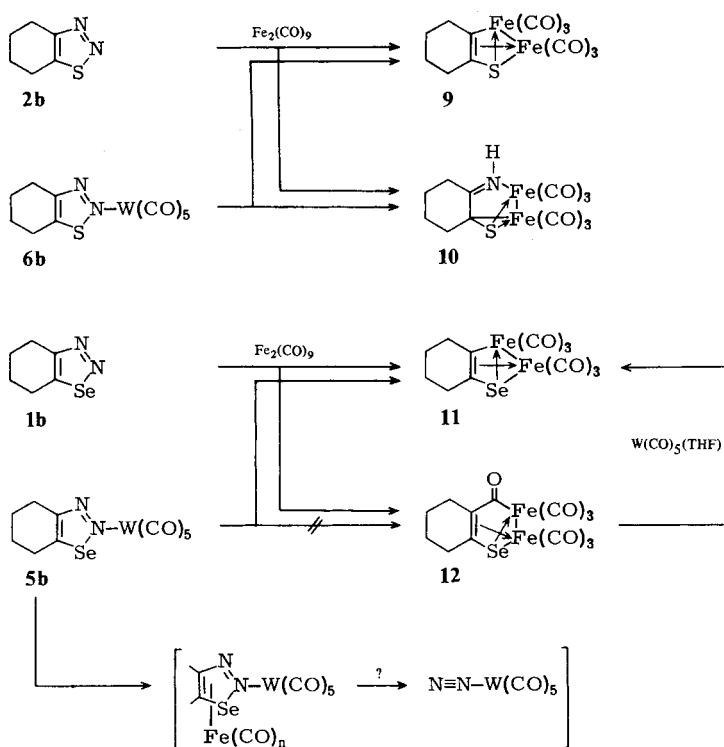
Der Radius des Metallatoms ist anscheinend von Bedeutung für die Stabilität von Komplexen des Typs **8**. So wird bei der Umsetzung von Cr(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub> mit 4-Phenyl-1,2,3-thiadiazol nicht der verbrückte Komplex, sondern ausschließlich Cr(CO)<sub>5</sub>(L) gebildet.

### Reaktionen von komplexgebundenen Selenadiazolen und Thiadiazolen mit Nonacarbonyldieisen

Über Reaktionen von freien 1,2,3-Selenadiazolen und 1,2,3-Thiadiazolen mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> ist bereits berichtet worden<sup>1a,7,8)</sup>. Uns interessierte in diesem Zusammenhang, ob in den analogen Reaktionen der komplexgebundenen Selenadiazole und Thiadiazole (z. B. **5** und **6**) das Metall der 6. Nebengruppe am Reaktionsgeschehen teilhaben kann, was dann zu einem veränderten Produktbild führen sollte. Unsere Resultate sind unten schematisch dargestellt.

Mit einer signifikanten Ausnahme verlaufen die Reaktionen von freien und komplexierten Selena- und Thiadiazolen mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in ähnlicher Weise: mit **2b** und **6b** werden die beiden Carbonyleisen-Komplexe **9** und **10<sup>a)</sup>** gebildet, mit **1b** die Komplexe **11** und **12**, mit **5b** dagegen nur der Carbenkomplex **11**. Diese Resultate wären auf den ersten Blick durchaus mit der Dissoziation der Wolframkomplexe **5b** und **6b** in die frei-

<sup>a)</sup> Die Struktur von **10** ist röntgenstrukturanalytisch bewiesen<sup>2)</sup>.



en Liganden und deren anschließende Reaktion mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  zu erklären. Unter den Reaktionsbedingungen, aber in Abwesenheit von Carbonyleisen, kann jedoch die Dissoziation von **5b** und **6b** nicht beobachtet werden. Ein anderer plausibler Reaktionsweg ist die Bildung von intermediären gemischten Eisen/Wolfram Komplexen von Selenadiazol und Thiadiazol, aus denen in einem Folgeschritt  $\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_2$  abgespalten wird. Der Zerfall dieses instabilen Komplexes zu  $\text{N}_2$  und koordinativ ungesättigtem  $\text{W}(\text{CO})_5$  könnte nun auch das Fehlen des Selenoketon-Komplexes **12** als Produkt ausgehend von **5b** erklären: Wir haben gefunden, daß Komplexe des Typs **12** bereits bei Raumtemperatur in Gegenwart von äquimolaren Mengen  $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$  zu **11** decarbonyliert werden. Diese Reaktion sollte in Gegenwart von tatsächlich koordinativ ungesättigtem  $\text{W}(\text{CO})_5$  eher rascher verlaufen. Die Halbwertszeit der Reaktion von **12** mit  $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$  beträgt bei Raumtemperatur etwa 12 h, ausgehend von **5b** und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , konnten nach der gleichen Reaktionszeit nicht einmal Spuren von **12** nachgewiesen werden.

Wir danken dem *Colorado State University Regional NMR Center* (NSF Grant No CHE 78-18581) für die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, der *Robert A. Welch Foundation*, Houston, Texas, und dem *NIH Institute of Arthritis, Metabolism, and Digestive Diseases* (SO 6 RR-08012-09) für finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre und in trockenen, N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die beschriebenen Komplexe sind in kristalliner Form relativ luftstabil, Lösungen zersetzen sich jedoch bei Sauerstoffeinwirkung.

Die Darstellung der 1,2,3-Selenadiazole und 1,2,3-Thiadiazole ist beschrieben<sup>9–11</sup>. Die Ausbeuten sind auf diese Ausgangsverbindungen bezogen.

**1. Darstellung von 3–6:** Eine Lösung von M(CO)<sub>5</sub>(THF), hergestellt durch Bestrahlten (Hanonvia 450-W-Hg-Lampe) von 5.0 mmol M(CO)<sub>6</sub> in 100 ml Tetrahydrofuran, wird bei Raumtemp. mit 4.0 mmol des betreffenden Selenadiazols oder Thiadiazols versetzt. Die rote Lösung wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert, wobei M(CO)<sub>6</sub> mit Hexan, die Komplexe 3–6 als gelbe Zonen mit Hexan/Methylenchlorid (2:1) eluiert werden. Das Rohprodukt wird in etwa 20 ml Methylenchlorid gelöst, nach Zugabe von 20 ml Hexan wird die Lösung i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisierung eingeengt. Bei –30 °C kristallisieren gelbe bis orangegelbe Nadelchen.

**Pentacarbonyl(5,6-dihydro-4H-cyclopenta-1,2,3-selenadiazol)chrom (3a):** Aus 1.10 g Cr(CO)<sub>6</sub> und 700 mg 5,6-Dihydro-4H-1,2,3-selenadiazol (**1a**); Ausb. 440 mg (30%), Schmp. 108 °C (Zers.).

**Pentacarbonyl(4,5,6,7-tetrahydrocyclohexa-1,2,3-selenadiazol)chrom (3b):** Aus 1.10 g Cr(CO)<sub>6</sub> und 750 mg 4,5,6,7-Tetrahydrocyclohexa-1,2,3-selenadiazol (**1b**); Ausb. 940 mg (62%), Schmp. 111 °C (Zers.).

**Pentacarbonyl(5,6,7,8-tetrahydro-4H-cyclohepta-1,2,3-selenadiazol)chrom (3c):** Aus 1.10 g Cr(CO)<sub>6</sub> und 800 mg 5,6,7,8-Tetrahydro-4H-cyclohepta-1,2,3-selenadiazol (**1c**); Ausb. 1.00 g (64%), Schmp. 106 °C (Zers.).

**Pentacarbonyl(4,5,6,7,8,9-hexahydrocycloocta-1,2,3-selenadiazol)chrom (3d):** Aus 1.10 g Cr(CO)<sub>6</sub> und 860 mg 4,5,6,7,8,9-Hexahydrocycloocta-1,2,3-selenadiazol (**1d**); Ausb. 1.20 g (64%), Schmp. 95 °C (Zers.).

**Pentacarbonyl(4,5,6,7-tetrahydrocyclohexa-1,2,3-selenadiazol)molybdän (4b):** Aus 1.30 g Mo(CO)<sub>6</sub> und 750 mg **1b**; Ausb. 350 mg (20%), Schmp. 112 °C (Zers.).

**Pentacarbonyl(5,6-dihydro-4H-cyclopenta-1,2,3-selenadiazol)wolfram (5a):** Aus 1.80 g W(CO)<sub>6</sub> und 700 mg **1a**; Ausb. 680 mg (34%), Schmp. 130 °C (Zers.).

**Pentacarbonyl(4,5,6,7-tetrahydrocyclohexa-1,2,3-selenadiazol)wolfram (5b):** Aus 1.80 g W(CO)<sub>6</sub> und 750 mg **1b**; Ausb. 1.33 g (65%), Schmp. 115 °C (Zers.).

**Pentacarbonyl(5,6,7,8-tetrahydro-4H-cyclohepta-1,2,3-selenadiazol)wolfram (5c):** Aus 1.80 g W(CO)<sub>6</sub> und 800 mg **1c**; Ausb. 1.43 g (68%), Schmp. 108 °C (Zers.).

**Pentacarbonyl(4,5,6,7,8,9-hexahydrocycloocta-1,2,3-selenadiazol)wolfram (5d):** Aus 1.80 g W(CO)<sub>6</sub> und 860 mg **1d**; Ausb. 1.47 g (68%), Schmp. 115 °C (Zers.).

**Pentacarbonyl(4,5,6,7-tetrahydrocyclohexa-1,2,3-thiadiazol)wolfram (6b):** Aus 1.80 g W(CO)<sub>6</sub> und 560 mg 4,5,6,7-Tetrahydrocyclohexa-1,2,3-thiadiazol (**2b**); Ausb. 1.30 g (70%), Schmp. 95 °C (Zers.).

**2. Tetracarbonylbis(4,5,6,7-tetrahydrocyclohexa-1,2,3-selenadiazol)molybdän (7):** Zu einer Lösung von Mo(CO)<sub>4</sub>(Norbornadien), hergestellt durch 48 h Erhitzen von 1.32 g Mo(CO)<sub>6</sub> (5.0 mmol) und 5 ml Norbornadien in 50 ml Isooctan, werden bei Raumtemp. unter Röhren 1.87 g (10 mmol) **1b** zugegeben. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und mit Hexan in einer

Soxhlet-Extraktionsapparatur 2 h ausgewaschen. Der braunrote Komplex ist in polaren Lösungsmitteln löslich, zersetzt sich dort aber fast augenblicklich. Ausb. 2.50 g (86%), Schmp. 90°C (Zers.).

3. *Tris- $\mu$ -(4,5,6,7-tetrahydrocyclohexa-1,2,3-selenadiazol-N,N')-bis(tricarbonylmolybdän) (8):* Zu einer Lösung von Mo(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub> in 50 ml Acetonitril [1.32 g Mo(CO)<sub>6</sub> (5.0 mmol) werden 3 d in Acetonitril unter Rückfluß gekocht] werden bei Raumtemp. unter Rühren 1.5 g (8.0 mmol) **1b** gegeben. Nach 1 h Reaktionszeit wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Der dunkelrotviolette Komplex wird mit Tetrahydrofuran eluiert. Schwarze Nadeln aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan, Ausb. 1.40 g (62%), Schmp. 176°C (Zers.).

4. *Pentacarbonyl(4-phenyl-1,2,3-thiadiazol)chrom:* Eine Lösung von Cr(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub> in Acetonitril [4 d Erhitzen von 1.10 g Cr(CO)<sub>6</sub> (5.0 mmol) in 50 ml Acetonitril, IR-Kontrolle] wird bei Raumtemp. mit 1.00 g (6.2 mmol) 4-Phenyl-1,2,3-thiadiazol versetzt. Nach 1 h wird wie in 3. aufgearbeitet. Durch Säulenchromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2:1) wird ein gelber Komplex Cr(CO)<sub>5</sub>(L) abgetrennt, dessen physikalische und spektroskopische Daten mit denen in Lit.<sup>3)</sup> völlig übereinstimmen. Ausb. 360 mg (14%).

5.  $\mu$ -(1,2- $\eta$ -1-Cyclohexen-1-selenolato-Se, C-2)-bis(tricarbonyleisen)(Fe – Fe) (**11**): 510 mg **5b** (1.0 mmol) werden mit 2.00 g Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in Hexan 12 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel

Tab. 3. Elementaranalysen der Verbindungen **3 – 10**<sup>a)</sup> (berechnete Werte in Klammern)

	Summenformel (Molmasse)	C	H	N
<b>3a</b>	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> CrN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Se (365.1)	32.65 (32.90)	1.56 (1.66)	7.59 (7.67)
<b>3b</b>	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> CrN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Se (379.2)	34.81 (34.85)	2.20 (2.13)	7.22 (7.39)
<b>3c</b>	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> CrN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Se (393.2)	36.80 (36.66)	2.68 (2.56)	6.96 (7.12)
<b>3d</b>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> CrN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Se (407.2)	38.29 (38.55)	2.94 (2.97)	6.84 (6.88)
<b>4b</b>	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Se (423.1)	29.64 (29.95)	1.87 (1.83)	6.25 (6.35)
<b>5a</b>	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> SeW (497.0)	24.32 (24.17)	1.20 (1.22)	5.65 (5.64)
<b>5b</b>	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> SeW (511.0)	25.96 (25.86)	1.64 (1.58)	5.54 (5.48)
<b>5c</b>	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> SeW (525.0)	27.52 (27.45)	2.04 (1.92)	5.32 (5.34)
<b>5d</b>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> SeW (539.1)	29.00 (28.97)	2.37 (2.24)	5.28 (5.20)
<b>6b</b>	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> SW (463.9)	28.28 (28.45)	1.75 (1.74)	6.00 (6.04)
<b>7</b>	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> MoN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Se (582.2)	32.55 (33.01)	2.80 (2.77)	9.42 (9.62)
<b>8</b>	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Se <sub>3</sub> (921.3)	31.44 (31.29)	2.77 (2.62)	8.98 (9.12)
<b>9</b>	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S (392.0)	36.40 (36.77)	2.02 (2.06)	
<b>10</b>	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Fe <sub>2</sub> NO <sub>6</sub> S (407.0)	35.50 (35.42)	1.90 (2.23)	3.39 (3.44)

<sup>a)</sup> Die Elementaranalysen wurden von der Firma Galbraith, Knoxville, Tennessee, ausgeführt.

wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert, wobei der Komplex **11** mit Hexan eluiert wird. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produkts stimmen mit den in Lit.<sup>1a)</sup> beschriebenen überein. Ausb. 240 mg (55%, bezogen auf **5b**).

6.  $\mu$ -(*1,2-η-1-Cyclohexen-1-thiolato-Se, C-2)-bis(tricarbonyleisen)(Fe-Fe) (**9**) und  $\mu$ -(*2-Imino-1-sulfidocyclohexyl-S: N,S)-bis(tricarbonyleisen)(Fe-Fe) (**10**): 465 mg **6b** (1.0 mmol) werden mit 2.00 g  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , wie bei 5. beschrieben umgesetzt. Durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  werden die Komplexe **9** (Hexan) und **10** (Hexan/Methylenchlorid 1:3) isoliert. Über die Darstellung von **9** und **10** aus **2b** und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  wird gesondert berichtet werden. **9**, Ausb. 120 mg (30%), rotes Öl. **10**, Ausb. 86 mg (21%), Schmp. 140 °C (Zers.).**

<sup>1)</sup> Diese Mitteilung ist Teil 5 der Reihe „Heterocyclen-Übergangsmetallchemie“; Teil 4 siehe Lit.<sup>1a)</sup>.

- <sup>1a)</sup> K. H. Pannell, A. J. Mayr, R. Hoggard und R. C. Pettersen, Angew. Chem. **92**, 650 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 632 (1980).
- <sup>2)</sup> K. H. Pannell, A. J. Mayr und D. VanDerveer, Organometallics, im Druck.
- <sup>3)</sup> V. Bätzelt und R. Boese, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 172 (1981).
- <sup>4)</sup> K. H. Pannell, M. G. de la Paz Saenz Gonzales, H. Leano und R. Iglesias, Inorg. Chem. **17**, 1093 (1978).
- <sup>5)</sup> M. Herberhold und W. Golla, Chem. Ber. **107**, 3209 (1974).
- <sup>6)</sup> K. H. Pannell und R. Iglesias, Inorg. Chim. Acta **33**, L 161 (1979).
- <sup>7)</sup> T. L. Gilchrist, P. G. Mente und C. W. Rees, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1972**, 2165.
- <sup>8)</sup> G. N. Schrauzer und H. Kisch, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2501 (1973).
- <sup>9)</sup> H. Meier und E. Voigt, Tetrahedron **28**, 187 (1972).
- <sup>10)</sup> H. P. Braun und H. Meier, Tetrahedron **31**, 631 (1975).
- <sup>11)</sup> R. Raap und R. G. Micetich, Can. J. Chem. **46**, 1057 (1968).

[124/82]