

Journal of Organometallic Chemistry, 235 (1982) 77–81
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

REAKTIVITÄT DER M—M-MEHRFACHBINDUNG IN METALLCARBONYL- DERIVATEN

V *. DIE REAKTION VON $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}_2(\text{CO})_4$ (M = Mo, W) MIT ELEMENTAREM SELEN

HENRI BRUNNER, JOACHIM WACHTER * und HILDEGARD WINTERGERST

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31, D-8400
Regensburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 10. März 1982)

Summary

The reaction of $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}_2(\text{CO})_4$ (M = Mo, W) with elemental selenium gives the new compounds $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2\text{Se}_4$ (I), $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2(\mu\text{-Se})_2\text{O}_2$ (II), and $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{CO})_2\text{W}_2\text{Se}_3$ (III), respectively. II is directly accessible from I by rearrangement with partial oxidation. The structures are discussed by means of IR and ^1H NMR spectra as well as by comparison with analogous sulfur complexes.

Zusammenfassung

Es wird über die Bildung der neuen Komplexe $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2\text{Se}_4$ (I), $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2(\mu\text{-Se})_2\text{O}_2$ (II), und $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{CO})_2\text{W}_2\text{Se}_3$ (III), aus $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}_2(\text{CO})_4$ (M = Mo, W) und elementarem Selen berichtet. II ist direkt aus I durch Umlagerung unter partieller Oxidation erhältlich. Die Strukturen werden anhand von IR- und ^1H -NMR-Spektren sowie Vergleich mit analogen Schwefelkomplexen diskutiert.

Die Reaktion von Cyclooctaschwefel mit den eine Metall—Metall-Dreifachbindung enthaltenden Übergangsmetallcarbonylkomplexen $\text{Cp}'_2\text{M}_2(\text{CO})_4$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, M = Cr, Mo, W) wird durch das Zentralmetall bestimmt. Während sich für M = Cr nur ein Komplex mit der Zusammensetzung $\text{Cp}'_2\text{M}_2\text{S}_5$ isolieren lässt [1], bilden sich für M = Mo und W bis zu drei Isomere der Formel $\text{Cp}'_2\text{M}_2\text{S}_4$ [2]. Nur ein einziges noch carbonylhaltiges Produkt, nämlich $\text{Cp}'_2(\text{CO})_2\text{W}_2\text{S}_3$, lässt sich isolieren. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über eine Ausdehnung

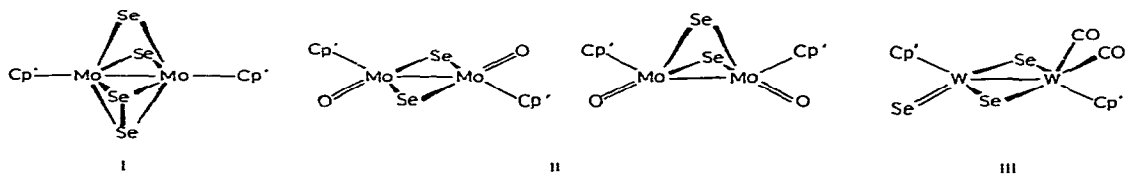
* IV. Mitteilung siehe Lit. 2.

dieses Synthesepinzips auf elementares Selen mit dem Ziel, neue selenhaltige Übergangsmetallkomplexe der VI. Nebengruppe herzustellen.

Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

Bei der Reaktion von $(C_5Me_5)_2Mo_2(CO)_4$ mit einem fünffachen Überschuss an grauem Selen in Toluol ($45^\circ C$, 1 h) erhält man als Hauptprodukt den carbonylfreien, intensiv violetten Komplex I. Dessen Zusammensetzung wird elementaranalytisch und massenspektroskopisch zu $(C_5Me_5)_2Mo_2Se_4$ ermittelt. Das IR-Spektrum liefert mit Ausnahme der CH-Schwingungen des Cp-Restes keine strukturwirksamen Aussagen, das 1H -NMR-Spektrum enthält nur den Hinweis auf einen symmetrischen Aufbau des Moleküls ($\delta(CH_3)$ 2.17, $CDCl_3$). Zur Ermittlung der Struktur kann jedoch die Reaktion von $(C_5Me_5)_2Mo_2(CO)_4$ mit Schwefel herangezogen werden, die unter den gleichen Bedingungen zu nur einem, tiefblauen Produkt führt. Wie dessen Strukturbestimmung zeigt, kann unter den angewandten Reaktionsbedingungen eine Oxidation zu Molybdän(V) nicht erreicht werden [2]. Einer Verbrückung durch zwei Sulfid- und einen Disulfid-liganden sollte in Komplex I eine Anordnung aus zwei Se^{2-} - und einer Se_2^{2-} -Brücke entsprechen. Dadurch sollte auch ein relativ kurzer Mo—Mo-Abstand gewährleistet sein, der in $(C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-S_2)S_2$ 2.599(2) Å beträgt. Der Diselenidligand ist durchaus zur Brückenbildung befähigt, wie bereits z.B. in $Fe_2(CO)_6(\mu-Se_2)$ gezeigt werden konnte [3].

Bei einer Verlängerung der Reaktionszeit unter ansonsten gleichen Bedingungen lassen sich keine zu $(C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-S)_2S_2$ oder $(C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-S_2)S_2$ [2] analogen Se-Verbindungen in nennenswerten Mengen fassen. Stattdessen lässt sich der sauerstoffhaltige Komplex II nachweisen, der gezielt in 45% Ausbeute durch 3 d Rühren einer Toluollösung von I bei $45^\circ C$ synthetisiert werden kann. Eine starke Bande im IR-Spektrum bei 910 cm^{-1} ist charakteristisch für eine Mo=O-Schwingung [4]. Da es sich laut 1H -NMR-Spektrum um eine symmetrische Verbindung handelt ($\delta(CH_3)$ 2.0, $CDCl_3$), dürfte ein Dioxokomplex vorliegen. Die Zusammensetzung der orangefarbenen Verbindung wird elementaranalytisch und massenspektroskopisch zu $(C_5Me_5)_2Mo_2O_2Se_2$ bestätigt. Nach den bisherigen Erfahrungen hängen die Farben der $Cp_2Mo_2S_4$ -Komplexe stark vom Aufbau des Metall-Schwefel-Grundgerüsts ab. Demnach ist eine rote bis rotbraune Färbung typisch für die Verbrückung durch zwei S^{2-} -Liganden, wobei die beiden restlichen terminalen Schwefelatome sowohl *syn*- als auch *anti*-ständig anzutreffen sind [2,5,6]. Dieser Befund wird auch durch die Strukturanalyse der ebenfalls roten Verbindung $(C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-S)_2O_2$ gestützt, in der die Cp-Reste und die beiden Sauerstoffatome *anti*-ständig angeordnet sind [6]. Daher ist für II ebenfalls eine Anordnung mit zwei Se^{2-} -Brücken anzunehmen,



SCHEMA 1.

eine Unterscheidung zwischen *syn*- und *anti*-Formen kann im vorliegenden Fall jedoch nicht gemacht werden.

Bei der Umsetzung von $(C_5Me_5)_2W_2(CO)_4$ mit Selen (Toluollösung, 45°C, 15 h) entsteht der dunkelbraune Komplex III. Diesem kommt laut Elementaranalyse und Massenspektrum die Zusammensetzung $(C_5Me_5)_2(CO)_2W_2Se_3$ zu. Das IR-Spektrum enthält zwei $\nu(CO)$ -Frequenzen bei 1925 und 1850 cm^{-1} , im 1H -NMR-Spektrum sieht man zwei Singulets für die Methylgruppen (2.17, 2.10, $CDCl_3$ -Lösung). Diese Daten sprechen für einen unsymmetrischen Aufbau, wobei zwei CO-Gruppen an einem W-Atom koordiniert sind. Weiteren Aufschluss erhält man durch einen Vergleich mit der bereits gelösten Struktur des analog dargestellten $(C_5Me_5)_2(CO)_2W_2(\mu-S)_2S$ [2]. Demnach liegen die W-Atome in unterschiedlichen Oxidationsstufen mit unterschiedlicher Koordinationszahl vor. Das W_2Se_2 -Grundgerüst sollte planar sein, mit *trans*-ständiger Anordnung der übrigen Liganden. Da die Ladungsverteilung ungleich ist, sind auch unsymmetrische Selenbrücken zu erwarten.

Weitere zur Reaktion mit Schwefel analoge Komplexe der Zusammensetzung $(C_5Me_5)_2W_2Se_4$ konnten nicht isoliert werden, obwohl Hinweise zu deren Existenz vorliegen (siehe Experimenteller Teil). Auch lässt sich eine Substitution der beiden CO-Gruppen mit überschüssigem Selen nicht einmal bei 100°C in Toluol erreichen. Setzt man III dagegen unter diesen Bedingungen mit Schwefel um, so erhält man zwei carbonylfreie Produkte, die eine W=S-Gruppierung enthalten ($\nu(W=S)$ 480 bzw. 485 cm^{-1}). Aufgrund der nach aufwendigen Trennoperationen erhaltenen geringen Mengen kann deren Zusammensetzung nur massenspektroskopisch bestimmt werden. Es fanden sich $(C_5Me_5)_2S_2Se_2W_2$ sowie $(C_5Me_5)SSe_3W_2$.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter Stickstoffatmosphäre mit getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln gemacht. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der Universität Regensburg (C, H) und den Analytischen Laboratorien Prof. Malissa & Reuter, 5270 Gumpersbach (Se) durchgeführt. Die Massenspektren wurden an den Geräten Varian MAT CH-5 und 311-A aufgenommen, die Molekülpeaks der Molybdänkomplexe I und II wurden computersimuliert* (Fig. 1).

$(\eta^5-C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-Se_2)(\mu-Se)_2$ (I)

In einer Lösung von 560 mg (0.98 mmol) $(C_5Me_5)_2Mo_2(CO)_4$ in 100 ml Toluol werden 390 mg (4.9 mmol) graues Selen (99.999%, Fa. Schuchardt) suspendiert. Die Mischung wird eine Stunde bei 45°C gerührt, auf ca. 20 ml eingengt und nach dem Filtrieren an SiO_2 (Säule 30 x 4 cm) chromatographiert. Mit Toluol werden der Reihe nach eine dunkelrote, eine braunrote (sehr wenig, nicht identifiziert) und eine türkise Zone eluiert. Die erste Zone enthält 500 mg $(C_5Me_5)_2Mo_2(CO)_6$ und $(C_5Me_5)_2Mo_2(CO)_4$ im Verhältnis 1/1, d.h. man gewinnt ca. 80%

* Programm VVMAS, Universität Regensburg. Wir danken Frau E. Vollmerhaus und Dr. K.K. Mayer für die Entwicklung des Programms.

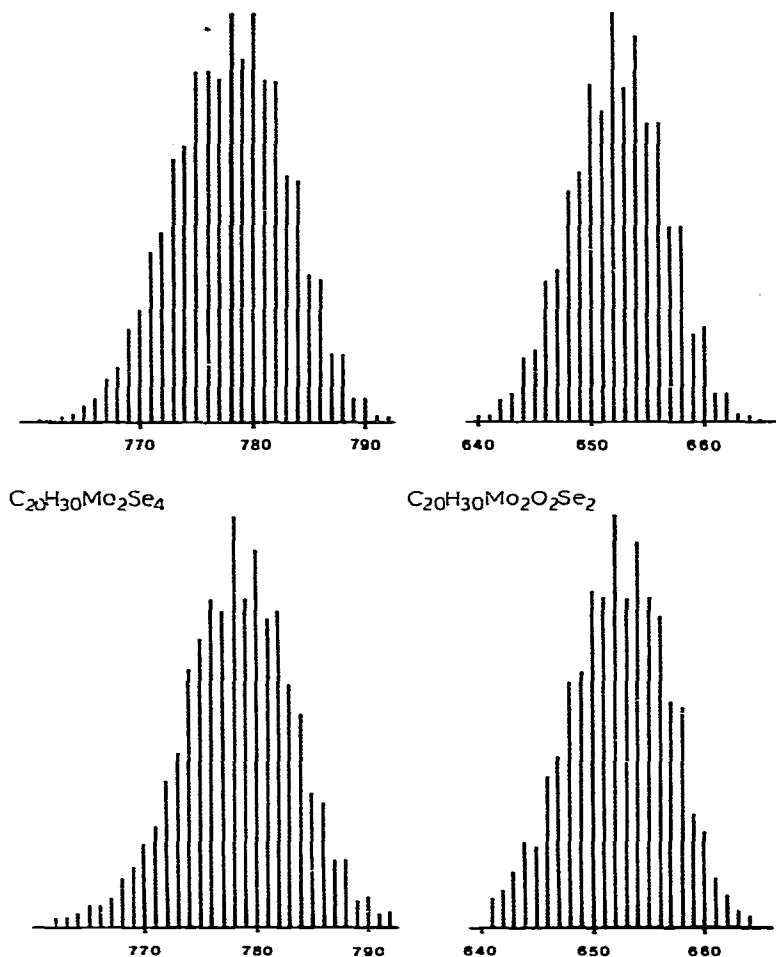


Fig. 1. Beobachtete (oben) und computersimulierte (unten) m/e -Verteilung für die Molekülonen der Komplexe I und II.

der Ausgangsverbindung, teilweise umgewandelt, zurück. Die dritte Zone enthält 140 mg des in Lösung violetten Produkts I (Ausbeute 59% bezogen auf umgesetztes Material). Durch Umkristallisieren aus Ether/Pentan 5/1 erhält man dunkelviolette, metallisch glänzende Prismen.

Analyse: Gef.: C, 30.04; H, 3.86; Se, 38.41; Molgew. 778 (70 eV Massenspektrum). $C_{20}H_{30}Mo_2Se_4$ ber.: C, 30.87; H, 3.89; Se, 40.59%; Molgew. 778.18.

$(\eta^5-C_5Me_5)_2Mo_2(\mu-Se)_2O_2$ (II)

Eine Lösung von 160 mg (0.21 mmol) I in 100 ml Toluol wird 3 d bei 45° C gerührt, wobei sich die Farbe von violett nach rotbraun ändert. Die konzentrierte Lösung wird an SiO_2 chromatographiert. Mit Ether/Toluol 1/1 lassen sich 60 mg (45%) von Komplex II als rotorange Zone isolieren. Durch Umkristallisieren aus Toluol/Pentan 10/1 bei -35° C erhält man feine ziegelrote Kristalle.

Analyse: Gef.: C, 36.81; H, 4.65; Se, 23.71; Molgew. 652 (70 eV Massen-

spektrum). $C_{20}H_{30}Mo_2O_2Se_2$ ber.: C, 36.83; H, 4.64; Se, 24.21%; Molgew. 652.26.

($\eta^5-C_5Me_5$)₂(CO)₂W₂(μ -Se)₂Se (III)

320 mg (4.05 mmol) Selen werden in einer Lösung von 610 mg (0.81 mmol) $(C_5Me_5)_2W_2(CO)_4$ in 100 ml Toluol suspendiert. Die Mischung wird 15 h bei 45°C gerührt, auf ca. 20 ml eingeeengt, filtriert und an SiO₂ chromatographiert. Das Produkt wird mit Toluol als dunkelrotbraune Zone eluiert (Ausbeute 10%), es enthält als Verunreinigung 4% $(C_5Me_5)_2W_2Se_4$ ($\delta(CH_3)$ 2.34, CDCl₃; Molgew. gef.: massenspektroskopisch 954 bzgl. ¹⁸⁴W; ber.: 954), das auf chromatographischem Weg nicht abgetrennt werden kann. III lässt sich durch Umkristallisieren aus Toluol/Pentan 3/1 analysenrein in dunkelbraunen Spiessen erhalten. Analyse: Gef.: C, 28.47; H, 3.15; Se, 24.73; Molgew. 931 (FD-Massenspektrum aus Toluollösung). $C_{22}H_{30}O_2Se_3W_2$ ber.: C, 28.38; H, 3.20; Se, 25.44%; Molgew. 931.06. Fp. 220°C (Zers.).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H. Brunner, E. Guggolz, J. Wachter und M.L. Ziegler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104** (1982) 1765.
- 2 H. Brunner, W. Meier, E. Guggolz, J. Wachter, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Organometallics*, im Druck.
- 3 C.F. Campana, F.Y.-K. Lo und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 3060.
- 4 W.E. Newton, G.J.-J. Chen und J.W. McDonald, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 5387.
- 5 J.T. Huneke und J.H. Enemark, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 3698.
- 6 D.L. Stevenson und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 372; M. Rakowski Dubois, D.L. DuBois, M.C. VanDerveer und R.C. Haltiwanger, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 3064.