

Preliminary communication

SPONTANE BILDUNG VON SELENOBENZALDEHYDE-VERBRÜCKTEN ZWEIKERNKOMPLEXEN $[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu_2, \eta^2\text{-Se}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{R})$ AUS $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{R}]$

HELMUT FISCHER*, SIEGFRIED ZEUNER,

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
 Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)*

und HELMUT GUIDO ALT

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität, Universitätsstrasse 30,
 D-8580 Bayreuth (B.R.D.)*

(Eingegangen den 19. März 1985)

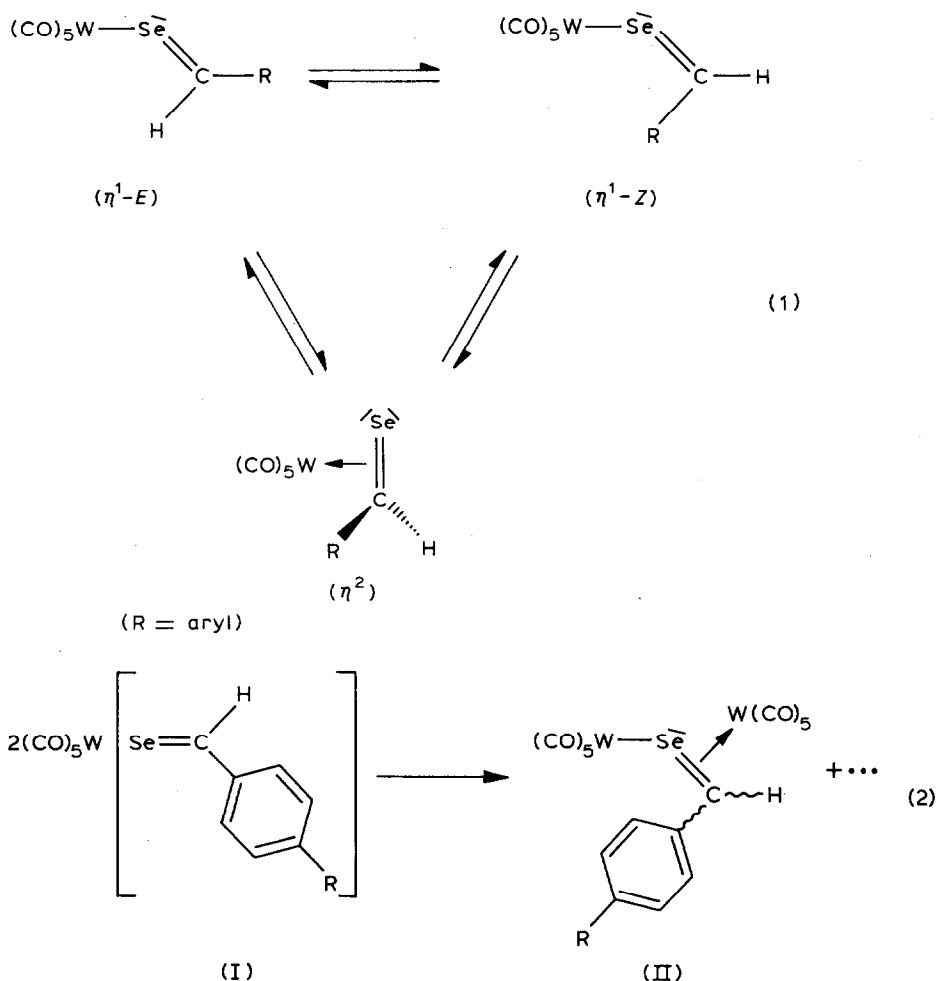
Summary

The selenobenzaldehyde complexes $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p]$ ($\text{R} = \text{CF}_3$, H , Me) react in solution with formal elimination of one " $\text{Se}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ " molecule per two molecules of the complex giving the binuclear selenobenzaldehyde-bridged complexes $[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu_2, \eta^2\text{-Se}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)$. The reaction is inhibited by free carbon monoxide.

Selenobenzaldehyde sind im freien Zustand nicht beständig. Sie lassen sich jedoch durch Reaktion von Benzyliden(pentacarbonyl)chrom bzw. -wolfram, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p$ ($\text{M} = \text{Cr}$, W), mit Tetraethylammonium-selenocyanat, $[\text{NEt}_4]\text{NCSe}$, in der Ligandensphäre von Chrom und Wolfram aufbauen und durch Bindung an das Metall stabilisieren [1]. In Lösung liegen die resultierenden Wolfram-Komplexe, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p]$, in einem ungewöhnlichen, dynamischen, solvens-, temperatur- und substituentenabhängigen Gleichgewicht zwischen dem η^2 -Isomeren und den η^1 -Isomeren vor (Gl. 1).

Wir beobachteten nun, dass die Selenobenzaldehydwolfram-Komplexe Ia und Ib in Hexan oder Dichlormethan langsam unter formaler Eliminierung einer " $\text{Se}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p$ "-Einheit pro zwei Molekülen I zu den selenobenzaldehyd-verbrückten Bis(pentacarbonylwolfram)-Komplexen IIa und IIb reagieren (Gl. 2). Die Bildung von II wird durch Zusatz von Tetrahydrofuran zur Lösung stark beschleunigt.

Analog Ia und Ib reagiert auch Ic in Lösung zum entsprechenden zweikernigen Komplex IIc, wie sich infrarotspektroskopisch nachweisen lässt



(a: R = H; b: R = CF₃; c: R = Me)

(Gl. 2). Die Verbindung IIc stellt auch, neben Ic, das Hauptprodukt der Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p$ mit grauem Selen in Dichlormethan dar.

Die Komplexe IIa und IIb, die sich nach Chromatographie und Umkristallisieren in reiner Form erhalten lassen, sind bei Raumtemperatur unter Stickstoff stabil, in polaren Solventien (CH_2Cl_2 , THF) gut, in aliphatischen Kohlenwasserstoffen dagegen nur mässig löslich. Lösungen von IIa–IIc sind rot bis rotbraun gefärbt (langwelligstes Absorptionsmaximum z.B. von IIb: λ_{max} 534 nm ($\log \epsilon = 3.72$)), im Gegensatz zu Lösungen von Ia, Ic (blau) und Ib (gelbgrün).

Im IR-Spektrum zeigen die Komplexe IIa–IIc im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (Hexan) acht (IIa, IIc) bzw. neun Absorptionen (IIb). Diese lassen sich jeweils in zwei deutlich getrennte, charakteristische Pentacarbonylmetall-Bandengruppen aufspalten, entsprechend den beiden unterschiedlich, entweder über eines

der beiden freien Elektronenpaare am Selen (A) oder über die π -Elektronen der Se=C-Bindung (B), gebundenen (CO)₅W-Fragmenten:

Ila: A: 2066s, 1982vw, 1943vs, 1936s; B: 2103m, 2038w, 2018s, 1993vs, br cm⁻¹;

Ilb: A: 2067s, 1984vw, 1945vs, 1939s; B: 2106m, 2042w, 2022s, 1999s, 1994vs cm⁻¹;

Ilc: A: 2065s, 1981vw, 1943vs, 1934s; B: 2102m, 2037w, 2016s, 1991vs, br cm⁻¹.

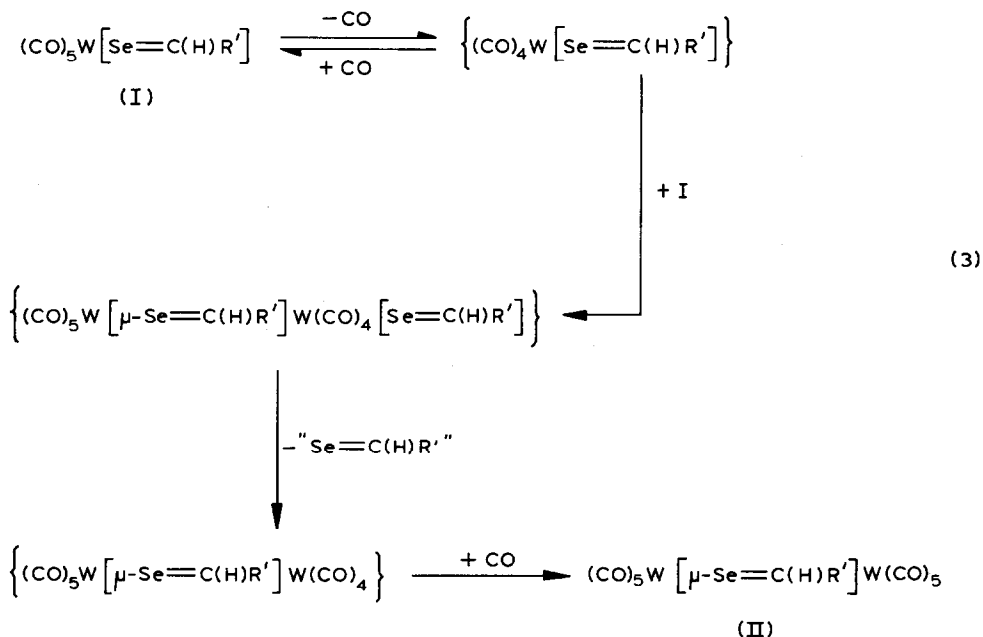
Beide Bandengruppen werden mit zunehmender Donorfähigkeit des Substituenten R zu längeren Wellen hin verschoben. Aufschlussreich ist vor allem ein Vergleich mit den analogen $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der η^1 - und η^2 -Isomeren von Ia–Ic. Während die Schwingungen A von II bei niedrigeren Wellenzahlen liegen als diejenigen gleicher Rasse des η^1 -Isomeren von I sind die Absorptionen B gegenüber denjenigen des η^2 -Isomeren von I nach höheren Wellenzahlen verschoben. Daraus folgt, dass das σ -Donor/ π -Akzeptorvermögen der Selenobenzaldehyde (a) als η^1 -Ligand durch Koordination eines (CO)₅W-Fragments an die Se=C-Bindung erhöht wird, zurückzuführen auf eine Verringerung der π -Akzeptorfähigkeit des Liganden, und (b) als η^2 -Ligand durch Bindung eines (CO)₅W-Fragments an eines der beiden Elektronenpaare am Selen erniedrigt wird, wahrscheinlich aufgrund einer Verminderung der Donorfähigkeit der Se=C- π -Bindung.

Im ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂, δ -Werte rel. CDHCl₂, 35°C) erscheint für das aldehydische Proton jeweils nur ein Singulett. Dies deutet darauf hin, dass entweder nur eines der beiden möglichen Isomere (*E* oder *Z* bezüglich des W–Se=C(H)C₆H₄R-Fragments) vorliegt oder eine rasche Isomerisierung erfolgt. Im Vergleich zu I ist die Se=CH-Resonanz in II erwartungsgemäß zu höherem Feld hin verschoben (IIa: 7.39(m,5), 7.53(s,1); IIb: 7.18(s,1), 7.40(s,2), 7.58(s,2) ppm), liegt jedoch im Vergleich zu den CH₂-Protonen des Selenoformaldehyd-Komplexes (η^5 -C₅H₅)(PMe₃)Rh[μ -Se=CH₂]W(CO)₅ (δ (CH₂) bei 5.18 und 3.76 ppm) [2] bei deutlich tieferem Feld.

Im ¹³C-NMR-Spektrum (Aceton-*d*₆, δ -Werte rel. CD₃COCD₃) von IIa beobachtet man die Resonanz des C(Se)-Atoms bei 78.2 ppm (zum Vergleich: 74.0 ppm bei Ia (in CD₂Cl₂) und 56.74 ppm bei [η^5 -C₅H₅](CO)₂Mn]₂-(μ -Se=CH₂) [3]). Die Resonanzen der Carbonyl-Kohlenstoffatome findet man bei 207.6, 198.5 und 193.6 ppm, diejenigen der aromatischen C-Atome bei 146.3, 129.5, 128.3, 126.7, und 125.5 ppm.

Es liegt nahe anzunehmen, dass die Komplexe II durch Abspaltung von "Se=C(H)C₆H₄R" aus I und nachfolgender Addition des dabei resultierenden (CO)₅W-Fragments an ein zweites Molekül von I gebildet werden. Bereits früher waren durch Umsetzung des einkernigen Rhodium-Komplexes (η^5 -C₅H₅)(Me₃P)Rh[Se=CH₂] mit den Tetrahydrofuran-Addukten (CO)₅M[THF] (M = Cr, W) oder (η^5 -C₅H₅)(CO)₂Mn[THF] zweikernige selenoformaldehyd-verbrückte Komplexe dargestellt worden [2]. Erfolgt bei der Reaktion von Gl. 2 im ersten Schritt die Abspaltung des Selenobenzaldehyds aus I, dann wäre zu erwarten, dass die Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme von I unabhängig von der An- bzw. Abwesenheit an freiem CO ist und dass in Gegenwart von CO hauptsächlich (CO)₆W entsteht. Bei Verwendung von CO-gesättigten Solventien (CO als Schutzgas) beobachtet

man hingegen bei Ib eine drastische Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt also ein reversibler W—CO-Bindungsbruch. Radikalische Zwischenstufen können ausgeschlossen werden, da bei Zusatz eines Überschusses von Galvinoxyl zum einen ebenfalls IIb gebildet und zum anderen die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflusst wird. Die Ergebnisse lassen sich am besten durch den in Gl. 3 skizzierten Reaktionsablauf deuten. Damit im Einklang sind auch die vergleichsweise niedrigen Ausbeuten an II von 27–37%.



Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Nr. 60, 0.002–0.2 mm, Fa. Merck) N₂-gesättigt. IR-Spektren: Perkin–Elmer 580. ¹H-NMR-Spektren: Joel PMX-60. ¹³C-NMR-Spektrum: Jeol FX-90 Q. Massenspektrum: Varian MAT 311A. Die Komplexe I wurden nach Literaturangaben dargestellt [1].

Bis(pentacarbonylwolfram)(μ₂,η²-selenobenzaldehyd) (IIa). Eine Lösung von 0.72 g (1.46 mmol) Ia in 70 ml Pentan/THF (5/2) wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die zunächst tiefblaue Lösung färbt sich dabei rotbraun. Nach Entfernen des Solvens im Hochvakuum bei –20°C wird der Rückstand mehrmals mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden bei –25°C an SiO₂ zunächst mit Pentan und dann mit Pentan/CH₂Cl₂ (10/1) chromatographiert. Die erste, blaugrüne Zone enthält Ia und wird verworfen, die zweite, rote Zone mit Pentan/CH₂Cl₂ (3/1) eluiert. Nach Entfernen des Solvens im Hochvakuum (–25°C) wird der Rückstand aus Pentan/CH₂Cl₂ (2/1) umkristallisiert. Rote Kristalle. Ausb.: 160 mg (27%). Schmp. 118–119°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 25.04; H, 0.83; O, 19.14; W, 44.71; Mol.-Gew. 817

(massenspektroskopisch, bez. auf ^{184}W). $\text{C}_{17}\text{H}_6\text{O}_{10}\text{SeW}_2$ ber.: C, 25.00; H, 0.74; O, 19.54; W, 45.01%; Mol.-Gew. 816.89.

Bis(pentacarbonylwolfram)(μ_2, η^2 -p-trifluormethylselenobenzaldehyd) (IIb). 220 mg (0.39 mmol) Ib in 1 ml Dichlormethan werden bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Dabei färbt sich die zunächst grüne Lösung rotbraun. Sie wird anschliessend bei Raumtemperatur an SiO_2 zunächst mit Pentan und dann mit Pentan/ CH_2Cl_2 (10/1) chromatographiert. Die vorauslaufende grüne Zone (IIb) wird verworfen, die nachfolgende rote Zone aufgefangen und nach Entfernen des Solvens bei -20°C im Hochvakuum aus Pentan umkristallisiert. Schwarze Kristalle. Ausb.: 65 mg (37%). Schmp. $107-108^\circ\text{C}$ (Zers.). Analyse: Gef.: C, 24.74; H, 0.71; W, 41.68. $\text{C}_{18}\text{H}_5\text{F}_3\text{O}_{10}\text{SeW}_2$ ber.: C, 24.43; H, 0.57; W, 41.55%; Mol.-Gew. 884.88.

Dank. Wir danken der Deutsche Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen sowie Frl. U. Graf und Herrn M. Barth für die Elementaranalysen.

Literatur

- 1 H. Fischer, S. Zeuner und J. Riede, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 726.
- 2 H. Werner und W. Paul, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 58.
- 3 W.A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 314; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 363.