Zur Reaktion von $[\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}(\text{Ph}_2\text{PCl})]$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$. Die Kristallstrukturen von $[\{(\text{CO})_5\text{CrPh}_2\text{P}\}_2\text{Se}]$, $[\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Se}]$ und $[\{(\text{CO})_4\text{Cr}\}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Se}]$

Reaction of $[\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}(\text{Ph}_2\text{PCl})]$ with $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$. The Crystal Structures of $[\{(\text{CO})_5\text{CrPh}_2\text{P}\}_2\text{Se}]$, $[\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Se}]$ and $[\{(\text{CO})_4\text{Cr}\}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Se}]$

Kurt Merzweiler* und Hans-Jörg Kersten

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe,
Engesserstraße, Geb.Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe

Z. Naturforsch. **46b**, 1025–1030 (1991); eingegangen am 28. Januar 1991

Phosphorus, Selenium, Chromium Complexes, Crystal Structure

The reaction of $[\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}(\text{Ph}_2\text{PCl})]$ with $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$ in toluene at 298 K leads to the compounds $[\{(\text{CO})_5\text{CrPh}_2\text{P}\}_2\text{Se}]$ (**1**) and $[\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Se}]$ (**2**). If the reaction is carried out in ether as solvent at 308 K, $[\{(\text{CO})_4\text{Cr}\}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Se}]$ (**3**) is obtained. The structures of **1**, **2** and **3** were determined by single crystal X-ray analysis. **1**, **2** and **3** contain the $\text{Ph}_2\text{PSePPh}_2$ ligand, which is coordinated to chromium carbonyl fragments in three different ways. **1** consists of a dinuclear complex in which two $\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}$ fragments are linked by a $\text{Ph}_2\text{PSePPh}_2$ group. In **2**, only one phosphorus atom of the $\text{Ph}_2\text{PSePPh}_2$ ligand is bound to a $\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}$ unit. In **3**, the $\text{Ph}_2\text{PSePPh}_2$ group is coordinated as a chelate ligand to a $\{(\text{CO})_4\text{Cr}\}$ fragment.

Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen über organometallsubstituierte Hauptgruppenelement-Chalkogen-Käfige berichteten wir vor kurzem über Zinn-Chalkogen-Verbindungen des Typs $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_2\text{Se}_2]$, $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_4\text{Se}_6]$ und $[\{\text{Cp}_4(\text{CO})_7\text{Fe}\}_4\text{Sn}_3\text{S}_4]$ [1]. Diese Substanzen sind durch Reaktion entsprechend substituierter Zinnhalogenide mit silylierten Chalkogenen zugänglich. Ziel weiterer Arbeiten war es nun, dieses Syntheseprinzip auszunutzen, um Phosphor-Chalkogen-Verbindungen in der schützenden Koordinationssphäre von Chromcarbonylkomplexen darzustellen. In einem Modellexperiment studierten wir dazu die Umsetzung von $[\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}(\text{Ph}_2\text{PCl})]$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$.

Ergebnisse und Diskussion

Versetzt man eine gelbe Lösung von $[\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}(\text{Ph}_2\text{PCl})]$ in Toluol mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$, so beobachtet man innerhalb von 14 d eine langsame Farbvertiefung. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile verbleibt ein gelboranges Öl, welches aus einem Toluol/*n*-Hexan-Gemisch umkristallisiert werden kann. Dabei erhält man ein Kristallgemenge, das aus $[\{(\text{CO})_5\text{CrPh}_2\text{P}\}_2\text{Se}]$ (**1**) und $[\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Se}]$ (**2**) besteht. **1** und **2** liegen in einem Verhältnis von *ca.* 1:3 vor (^{31}P -NMR). Ersetzt man bei der oben genannten Umsetzung das Lösungsmittel Toluol durch Diethylether und führt die Reaktion unter leichtem Erwärmen (308 K) durch, so bildet sich bevorzugt ein Komplex der Zusammensetzung $[\{(\text{CO})_4\text{Cr}\}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Se}]$ (**3**), daneben lassen sich im ^{31}P -NMR-Spektrum Spuren von **1** und **2** nachweisen.

1 stellt eine thermisch labile Verbindung dar, die beim Erhitzen in Toluol (323 K, 4 h) quantitativ in **3** überführt werden kann.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. K. Merzweiler.

Es erscheint aus diesem Grund plausibel, daß bei der Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{Cr}](\text{Ph}_2\text{PCl})$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$ zunächst **1** gebildet wird, aus welchem **2** und **3** als Folge einer sukzessiven Eliminierung von $[(\text{CO})_6\text{Cr}]$ entstehen. Möglicherweise kann **2** als Zwischenstufe bei der Reaktion von **1** zu **3** aufgefaßt werden.

Ähnlich wie **1** verhalten sich auch bestimmte Aminophosphankomplexe. Beispielsweise entsteht beim Erhitzen von $[(\text{CO})_5\text{WMe}_2\text{P}_2\text{NMe}]$ unter Abspaltung von Wolframhexacarbonyl ein zu **3** analoges *cis*-Tetracarbonylwolfram-Derivat $[(\text{CO})_4\text{W}](\text{Me}_2\text{P})_2\text{NMe}$ [2].

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Tab. I zeigt eine Zusammenstellung der ^{31}P -NMR-Daten von **1**, **2** und **3**. Erwartungsgemäß beobachtet man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der symmetrisch aufgebauten Verbindungen **1** und **3** jeweils Singulettsignale, während für **2** zwei Dubletts resultieren. Die Beträge der Kopplungskon-

Tab. I. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **1**, **2** und **3**.

Verbindung	$\delta(\text{ppm})$	$J(^{31}\text{P}^{77}\text{Se})(\text{Hz})$	$J(^{31}\text{P}^{31}\text{P})(\text{Hz})$
1	104,0	368,8	—
2	78,6 25,7 32,4	312 244 —	37,7 — —

stanten $J(^{31}\text{P}^{77}\text{Se})$ konnten in den Spektren von **1** und **2** aufgrund der ^{77}Se -Satelliten ermittelt werden. Im Fall von **3** ließen sich jedoch keine ^{77}Se -Satelliten beobachten.

Kristallstrukturuntersuchungen

Zu einer näheren Klärung des molekularen Aufbaus der untersuchten Komplexverbindungen wurden Kristallstrukturanalysen durchgeführt. Daten zur Strukturbestimmung an **1**, **2** und **3** sind in Tab. II zusammengefaßt. Die Tabellen III, IV

	1	2	3
Raumgruppe	C2/c	P $\bar{1}$	Pbcn
Meßtemperatur	298 K	210 K	298 K
Gitterkonstanten	<i>a</i> 1876(1) pm <i>b</i> 941,5(5) pm <i>c</i> 2263(1) pm <i>a</i> 90° <i>β</i> 115,52(4)° <i>γ</i> 90°	953,0(5) pm 1118,6(7) pm 1425,2(7) pm 81,44(5)° 78,17(4)° 71,65(4)°	1597,3(8) pm 1691,9(8) pm 2014(1) pm 90° 90° 90°
Zellvolumen	<i>V</i> 3,608 · 10 ⁹ pm ³	1,406 · 10 ⁹ pm ³	5,444 · 10 ⁹ pm ³
Formeleinheiten	<i>Z</i> 4	2	8
Dichte (ber.)	1,53 g/cm ³	1,52 g/cm ³	1,50 g/cm ³
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Meßbereich (2 θ)	≤ 54°	≤ 52°	≤ 56°
Zahl der unabh. Reflexe mit <i>F</i> > 3 σ (<i>F</i>)	2947	4647	3370
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$	16,93 cm ⁻¹	17,92 cm ⁻¹	18,19 cm ⁻¹
Strukturaufklärung	direkte Methoden	direkte Methoden	direkte Methoden
Verfeinerung	Cr, P, Se, C, O anisotrop, H isotrop	Cr, P, Se, C, O anisotrop, H-Lagen berechnet, isotrop	Cr, P, Se, C, O anisotrop, H-Lagen berechnet, isotrop
Zahl der verfeinerten Parameter	262	423	345
<i>R</i> -Werte	<i>R</i> 0,043 <i>Rw</i> 0,043	0,038 0,038	0,080 0,080
Meßgerät: Siemens AEDII Verwendete Rechenprogramme: SHELX [12], SCHAKAL [13]			

Tab. II. Daten zu den Kristallstrukturanalysen von **1**, **2** und **3**.*

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55415, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

und V enthalten Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren. Ausgewählte Bindungsparameter für **1**, **2** und **3** sind in Tab. VI aufgelistet. Die Resultate der Strukturuntersuchungen sind in den Abbildungen 1, 2 und 3 dargestellt.

Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall.

Bindungslängen (pm): P1–Se1: 227,3(2); Cr1–P1: 238,0(2); Cr–C: 187,1(8)–192,4(7); C–O: 112(1)–115(1); P–C: 182,2(6)–183,0(6); C–C: 135(1)–141(1). Bindungswinkel ($^\circ$): P1–Se1–P1A: 120,8(1); Se1–P1–Cr1: 101,3(1); Se–P–C: 104,4(2)–108,0(2); Cr–P–C: 113,4(2)–121,7(2); C1–P1–C7: 106,8(3); C–C–C: 118,3(7)–121,4(8).

Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall.

Bindungslängen (pm): P1–Se1: 226,7(2); P2–Se1: 229,4(2); Cr1–P1: 237,7(2); Cr–C: 187,5(4)–191,1(4); C–O: 114,1(5)–114,4(5); P–C: 182,6(4)–183,5(4); C–C: 136,6(7)–141,0(5). Bindungswinkel ($^\circ$): P1–Se1–P2: 98,5(1); Se1–P1–Cr1: 110,6(1); Se–P–C: 98,3(1)–107,1(1); C–P–C: 103,1(2)–103,7(1); C–C–C: 118,6(4)–121,0(4); Cr–C–O: 176,4(4)–178,9(4).

Abb. 3. Molekülstruktur von **3** im Kristall.

Bindungslängen (pm): P1–Se1: 227,9(3); P2–Se1: 228,0(3); Cr1–P1: 235,3(3); Cr1–P2: 235,9(3); Cr–C: 185(1)–190(1); C–O: 114(2)–115(2); P–C: 180(1)–184(1).

Bindungswinkel ($^\circ$): P1–Se1–P2: 79,5(1); P1–Cr1–P2: 76,4(1); Se1–P1–Cr1: 99,9(1); Se1–P2–Cr1: 99,7(1); Cr–P–C: 116,8(4)–126,6(4); Se–P–C: 104,1(3)–106,6(4); C–P–C: 100,8(5)–101,5(5); C–C–C: 117(1)–123(1); Cr–C–O 175(1)–179(1).

Tab. III. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm}^2 \times 10^4$] von $[(\text{CO})_5\text{CrPh}_2\text{P}_2\text{Se}]$ (**1**). $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i (U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j)$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Se1	0,50000(0)	0,56406(7)	0,25000(0)	0,0343(2)
Cr1	0,38250(4)	0,4929(1)	0,07889(4)	0,0429(3)
P1	0,42994(6)	0,6833(1)	0,15517(6)	0,0326(3)
O100	0,3240(3)	0,3384(6)	0,1667(3)	0,093(2)
O200	0,4330(4)	0,6540(7)	−0,0133(3)	0,114(3)
O300	0,3285(3)	0,2449(6)	−0,0152(3)	0,128(3)
O400	0,2162(3)	0,6051(6)	0,0061(3)	0,101(2)
O500	0,5417(3)	0,3459(6)	0,1408(3)	0,093(2)
C1	0,3628(3)	0,7967(6)	0,1735(2)	0,045(2)
C2	0,3829(4)	0,9324(6)	0,1994(3)	0,059(2)
C3	0,3282(7)	1,0081(9)	0,2139(4)	0,091(4)
C4	0,2567(5)	0,949(1)	0,2046(4)	0,097(4)
C5	0,2380(4)	0,817(1)	0,1803(4)	0,090(4)
C6	0,2902(3)	0,7369(8)	0,1640(3)	0,065(2)
C7	0,4976(3)	0,8010(5)	0,1404(2)	0,038(2)
C8	0,4712(4)	0,9238(6)	0,1045(3)	0,051(2)
C9	0,5208(5)	1,0016(8)	0,0849(3)	0,069(3)
C10	0,5962(5)	0,9517(9)	0,1008(3)	0,076(3)
C11	0,6225(4)	0,8297(9)	0,1354(3)	0,069(3)
C12	0,5742(3)	0,7526(7)	0,1558(3)	0,052(2)
C100	0,3474(3)	0,3958(6)	0,1348(3)	0,053(2)
C200	0,4151(4)	0,5955(8)	0,0212(3)	0,069(2)
C300	0,3492(4)	0,3400(9)	0,0205(3)	0,077(3)
C400	0,2792(3)	0,5685(7)	0,0341(3)	0,060(2)
C500	0,4838(3)	0,4035(7)	0,1192(3)	0,059(2)

Tab. IV. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $[\text{pm}^2 \times 10^4]$ von $[(\text{CO})_5\text{Cr}](\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Se}$ (**2**). $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i (U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j)$.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{eq}
Se 1	0,08257(4)	0,14953(4)	0,85333(3)	0,0311(1)
Cr 1	0,05410(6)	0,20794(5)	0,58613(4)	0,0288(2)
P 1	0,2164(1)	0,15062(8)	0,70223(6)	0,0242(2)
P 2	0,2769(1)	0,1038(1)	0,93752(7)	0,0301(3)
O 100	0,1955(4)	0,4115(3)	0,4833(3)	0,067(1)
O 200	0,2815(4)	0,0085(3)	0,4638(2)	0,065(1)
O 300	−0,1358(4)	0,2728(4)	0,4298(2)	0,067(1)
O 400	−0,1118(4)	0,0185(3)	0,6862(2)	0,060(1)
O 500	−0,1620(3)	0,4144(3)	0,7078(2)	0,051(1)
C 1	0,3273(4)	0,2596(3)	0,6941(3)	0,027(1)
C 2	0,2908(4)	0,3566(3)	0,7532(3)	0,035(1)
C 3	0,3711(5)	0,4443(4)	0,7362(4)	0,049(2)
C 4	0,4893(5)	0,4352(4)	0,6591(4)	0,052(2)
C 5	0,5256(5)	0,3404(4)	0,6001(4)	0,051(2)
C 6	0,4470(4)	0,2518(4)	0,6165(3)	0,037(1)
C 7	0,3558(4)	−0,0052(3)	0,7040(2)	0,026(1)
C 8	0,4946(4)	−0,0273(3)	0,7340(3)	0,032(1)
C 9	0,5920(5)	−0,1492(4)	0,7402(3)	0,040(1)
C 10	0,5556(5)	−0,2483(4)	0,7157(3)	0,045(1)
C 11	0,4195(5)	−0,2286(4)	0,6855(3)	0,043(1)
C 12	0,3201(4)	−0,1074(3)	0,6802(3)	0,034(1)
C 13	0,1819(4)	0,2077(3)	1,0341(3)	0,032(1)
C 14	0,2298(6)	0,3123(4)	1,0346(3)	0,049(2)
C 15	0,1616(6)	0,3965(5)	1,1049(4)	0,060(2)
C 16	0,0473(6)	0,3752(5)	1,1750(4)	0,055(2)
C 17	−0,0009(5)	0,2719(5)	1,1758(3)	0,051(2)
C 18	0,0646(4)	0,1884(4)	1,1056(3)	0,039(1)
C 19	0,2848(4)	−0,0544(3)	0,9978(3)	0,031(1)
C 20	0,3199(4)	−0,0855(4)	1,0902(3)	0,039(1)
C 21	0,3489(5)	−0,2099(4)	1,1319(3)	0,046(1)
C 22	0,3445(5)	−0,3035(4)	1,0814(3)	0,047(1)
C 23	0,3097(6)	−0,2750(5)	0,9902(3)	0,052(2)
C 24	0,2801(5)	−0,1514(4)	0,9485(3)	0,042(1)
C 100	0,1471(5)	0,3328(4)	0,5224(3)	0,044(1)
C 200	0,1975(4)	0,0838(4)	0,5096(3)	0,040(1)
C 300	−0,0656(4)	0,2495(4)	0,4899(3)	0,043(1)
C 400	−0,0486(4)	0,0888(4)	0,6495(3)	0,038(1)
C 500	−0,0822(4)	0,3351(4)	0,6634(3)	0,035(1)

Tab. V. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren $[\text{pm}^2 \times 10^4]$ von $[(\text{CO})_4\text{Cr}](\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Se}$ (**3**). $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i (U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j)$.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{eq}
Se 1	0,34726(7)	0,49481(8)	0,17650(5)	0,0528(4)
Cr 1	0,1990(1)	0,3387(1)	0,18040(8)	0,0419(5)
P 1	0,2634(2)	0,4262(2)	0,1053(1)	0,041(1)
P 2	0,2573(2)	0,4369(2)	0,2496(1)	0,0415(8)
O 101	0,1173(7)	0,2535(7)	0,2939(5)	0,097(5)
O 102	0,3620(6)	0,2476(6)	0,1956(5)	0,080(4)
O 103	0,1434(7)	0,2106(7)	0,0865(5)	0,099(5)
O 104	0,0287(6)	0,4077(7)	0,1480(5)	0,090(4)
C 1	0,1959(6)	0,5002(7)	0,0659(5)	0,046(3)
C 2	0,1699(8)	0,5678(7)	0,0982(6)	0,062(5)
C 3	0,1090(8)	0,6172(7)	0,0700(7)	0,062(5)
C 4	0,0771(8)	0,5958(8)	0,0088(7)	0,065(5)
C 5	0,1006(7)	0,5301(8)	−0,0235(6)	0,062(5)
C 6	0,1609(8)	0,4819(7)	0,0050(5)	0,056(4)
C 7	0,3319(7)	0,3992(6)	0,0373(5)	0,044(3)
C 8	0,3356(8)	0,3203(7)	0,0159(5)	0,051(4)
C 9	0,3852(9)	0,3026(8)	−0,0395(6)	0,069(5)
C 10	0,4298(8)	0,3591(9)	−0,0721(6)	0,061(5)
C 11	0,4276(8)	0,4360(8)	−0,0503(6)	0,063(5)
C 12	0,3781(7)	0,4556(7)	0,0039(5)	0,050(4)
C 13	0,3209(7)	0,4028(6)	0,3202(5)	0,043(3)
C 14	0,4063(7)	0,3890(7)	0,3160(6)	0,059(4)
C 15	0,4488(7)	0,3591(8)	0,3702(6)	0,063(5)
C 16	0,4061(8)	0,3420(8)	0,4280(6)	0,060(4)
C 17	0,3217(8)	0,3536(7)	0,4322(6)	0,062(5)
C 18	0,2799(7)	0,3849(7)	0,3781(5)	0,054(4)
C 19	0,2026(6)	0,5189(6)	0,2868(5)	0,042(3)
C 20	0,2451(8)	0,5834(7)	0,3150(6)	0,063(4)
C 21	0,200(1)	0,6445(7)	0,3439(7)	0,075(6)
C 22	0,115(1)	0,6438(9)	0,3446(7)	0,077(6)
C 23	0,0725(9)	0,5824(9)	0,3184(8)	0,088(6)
C 24	0,1162(8)	0,5206(7)	0,2878(6)	0,058(4)
C 101	0,1494(8)	0,2864(7)	0,2506(6)	0,054(4)
C 102	0,3007(8)	0,2824(7)	0,1907(5)	0,053(4)
C 103	0,1653(8)	0,2602(8)	0,1217(6)	0,058(4)
C 104	0,0933(8)	0,3848(7)	0,1623(5)	0,053(4)

Danach handelt es sich bei allen drei Verbindungen um Komplexe des $\text{Ph}_2\text{PSePPh}_2$ -Liganden, der in jeweils unterschiedlicher Weise an Chromcarbonylfragmente koordiniert ist.

In **1** wirkt der $\text{Ph}_2\text{PSePPh}_2$ -Ligand als Brücke zwischen zwei $\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}$ -Einheiten, die an die Phosphoratome des P–Se–P-Fragments gebunden sind. Dagegen wird in **2** nur ein Phosphoratom von einer Chrompentacarbonylgruppe koordiniert. In **3** fungiert die $\text{Ph}_2\text{PSePPh}_2$ -Einheit als Chelatligand, der über die Phosphoratome *cis*-ständig an ein $\{(\text{CO})_4\text{Cr}\}$ -Fragment gebunden ist. Dabei kommt es zur Ausbildung eines nahezu

Tab. VI. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in **1**, **2** und **3**.

Abstände	1	2	3
P–Se	227,3(2)	226,7(2)– 229,7(2)	227,9(3)– 228,0(3)
P–Cr	238,0(2)	237,7(2)	235,3(3)– 235,9(3)
Winkel			
P–Se–P	120,8(1)	98,5(1)	79,5(1)

planaren P_2SeCr -Chelattrings, in welchem die Summe der Innenwinkel $355,5^\circ$ beträgt.

Aus den Daten der Tabelle VI wird deutlich, daß der P–Se-Abstand im Liganden nur wenig von dessen Koordinationsart beeinflusst wird. Die hier gefundenen Werte von $226,8(2)$ – $229,7(2)$ pm lassen sich mit der Summe der kovalenten Radien von Phosphor und Selen (227 pm) vergleichen [3]. Ähnliche Werte können auch in anderen P–Se-Verbindungen beobachtet werden [4]. Beispielsweise betragen die P–Se-Bindungslängen in $\text{P}_4\text{Se}_3\text{I}_2$ 221 – 229 pm [5].

Deutliche strukturelle Unterschiede zwischen **1**, **2** und **3** findet man jedoch bei einem Vergleich der P–Se–P-Winkel.

In der offenkettigen Verbindung **1** beobachtet man einen P–Se–P-Winkel von $120,8(1)^\circ$. Dieser Betrag liegt deutlich über dem Wert, den man für ein pseudotetraedrisch koordiniertes Selenatom erwarten würde. Beispielsweise besitzt das zu **1** analog aufgebaute

$[(\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{MnPH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}))_2\text{Se}]$ einen P–Se–P-Winkel von $105,6^\circ$ [6]. Die Ursache für eine derartige Abweichung ist wohl in erster Linie in der sterischen Überfrachtung der beiden P-Atome von **1** zu suchen. In Analogie zu **1** beobachtet man im Sauerstoffderivat $[(\text{CO})_5\text{CrPh}_2\text{P}_2\text{O}]$ einen ebenfalls außergewöhnlich großen P–O–P-Winkel von $145,3^\circ$ [7].

Beim Übergang von **1** nach **2** führt der Verlust einer sterisch anspruchsvollen $\{(\text{CO})_5\text{Cr}\}$ -Einheit zu einer Verkleinerung des P–Se–P-Winkels auf $98,5(1)^\circ$.

Als Folge der Ausbildung eines viergliedrigen Chelattringes beträgt der P–Se–P-Winkel in **3** nur noch $79,5^\circ$. In ähnlichen Chelatkomplexen, z. B. $[(\text{CO})_4\text{CrPh}_2\text{P}_2\text{O}]$ oder $[(\text{CO})_4\text{MoPh}_2\text{P}_2\text{S}]$, findet man Winkel am Chalkogenatom von $100,0$ bzw. $86,9^\circ$ [8, 9].

Experimenteller Teil

Alle Lösungsmittel wurden durch Destillation über Na/Benzophenon gereinigt. Sämtliche Reak-

tionen wurden unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$ [10] und $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Ph}_2\text{PCl})]$ [11] erhielten wir nach Literaturverfahren.

Darstellung von **1** und **2**

Zu einer Lösung von $4,65$ g ($11,3$ mmol) $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Ph}_2\text{PCl})]$ in 200 ml Toluol gibt man $2,54$ g ($11,3$ mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$ und läßt 14 d rühren. Nach Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile im Vak. wird der orangegelbe Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Dabei erhält man $[(\text{CO})_5\text{CrPh}_2\text{P}_2\text{Se}]$ (**1**) und $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Se}]$ (**2**) in Form gelber bzw. blaßgelber Kristalle.

Ausbeute: $2,97$ g des Gemisches aus **1** und **2**.

$\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{Cr}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Se}$ (833,43)
Ber. C 49,00 H 2,42,
Gef. C 49,33 H 2,45.

$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{CrO}_5\text{P}_2\text{Se}$ (641,38)
Ber. C 54,31 H 3,14,
Gef. C 53,9 H 3,1.

IR-Spektren (KBr):

1: νCO (cm^{-1}): 2070 (Sch), 2060 (st), 1998 (st), 1935 (sst, br).

2: νCO (cm^{-1}): 2060 (st), 1990 (s), 1960 (sst), 1938 (Sch), 1928 (mst).

Darstellung von **3**

Zu einer Lösung von $9,38$ g ($22,7$ mmol) $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{Ph}_2\text{PCl})]$ in 150 ml Ether gibt man $2,56$ g ($11,4$ mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$ und erhitzt das Reaktionsgemisch 4 h unter Rückfluß. Dabei verfärbt sich die Lösung von tiefgelb nach tiefrot. Nach dem Erkalten wird die Hälfte des Lösungsmittels abkondensiert, vom Unlöslichen abfiltriert und das Filtrat auf 265 K gekühlt. Dabei fällt **3** in Form gelber Kristalle aus, die zur weiteren Reinigung aus Toluol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 10% .

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{CrO}_4\text{P}_2\text{Se}$ (613,37)
Ber. C 54,83 H 3,29,
Gef. C 54,5 H 3,34.

IR-Spektrum (KBr): νCO (cm^{-1}): 2068 (st), 2013 (st), 1991 (Sch), 1929 (sst, br).

- [1] K. Merzweiler und L. Weisse, *Z. Naturforsch.* **45b**, 971 (1990).
- [2] H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **105**, 3574 (1972).
- [3] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, S. 155, W. de Gruyter, Berlin (1988).
- [4] J. C. Fitzmaurice, D. J. Williams, P. T. Wood und J. D. Woolins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 741.
- [5] G. J. Penney und G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. B* **26**, 2092 (1970).
- [6] L. R. Frank, K. Evertz, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **335**, 179 (1987).
- [7] C. Zeiher, J. Mohyla, I.-P. Lorenz und W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **286**, 159 (1985).
- [8] E. H. Wong, L. Prasad, E. J. Gabe und F. C. Bradley, *J. Organomet. Chem.* **236**, 321 (1982).
- [9] F. A. Cotton, L. R. Falvello, M. Tomas, G. M. Gray und C. Kraihanzel, *Inorg. Chim. Acta* **82**, 129 (1984).
- [10] M. Schmidt und H. Ruf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **321**, 270 (1963); E. Kiewert, Dissertation, Universität Würzburg (1970).
- [11] W. Strohmeier und F. J. Müller, *Chem. Ber.* **100**, 2812 (1967).
- [12] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, SHELXS-86, Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge (1976), Göttingen (1986).
- [13] E. Keller, *SCHAKAL, a FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg (1986).