

Journal of Organometallic Chemistry, 377 (1989) 281–289
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20096

Acylderivate der Ferrocenchalkogenole $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{EH})$ und $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{EH})_2$ (E = S, Se, Te)

Max Herberhold *, Peter Leitner, Christine Dörnhöfer und Jutta Ott-Lastic

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-8580 Bayreuth
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 29. Mai 1989)

Abstract

A series of nine ferrocene chalcogenol derivatives of the type $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{EC}(\text{O})\text{R})$ and of nine 1,1'-ferrocene dichalcogenol derivatives of the type $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{EC}(\text{O})\text{R})_2$ has been prepared in which the chalcogen (E = S, Se, Te) and the acyl group (C(O)R = benzoyl, 2-thenoyl, ferrocenoyl) were systematically varied. The crucial step of the synthesis includes insertion of the chalcogen E into the Li–C bond of the lithioferrocene to give the chalcogenolate intermediate $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{ELi})$ or $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{ELi})_2$, respectively, to be subsequently treated with the acyl chloride, $\text{RC}(\text{O})\text{Cl}$. The ^1H and ^{13}C NMR spectra of the new compounds are discussed *.

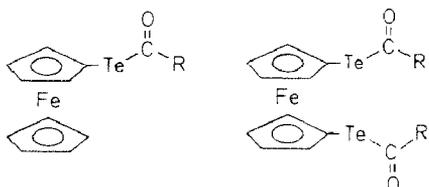
Zusammenfassung

Es wurde eine Reihe von neun Ferrocenchalkogenol-Derivaten des Typs $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{EC}(\text{O})\text{R})$ und von neun 1,1'-Ferrocendichalkogenol-Derivaten des Typs $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{EC}(\text{O})\text{R})_2$ dargestellt, in der sowohl das Chalkogen (E = S, Se, Te) als auch die Acylgruppe (C(O)R = benzoyl, 2-thenoyl, ferrocenoyl) systematisch variiert wurden. Der entscheidende Syntheseschritt umfaßt eine Chalkogen-Insertion in die Li–C-Bindung von Lithioferrocenen unter Bildung der Chalkogenolat-Zwischenstufen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{ELi})$ bzw. $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{ELi})_2$, die dann mit dem Säurechlorid, $\text{RC}(\text{O})\text{Cl}$, umgesetzt werden. Die ^1H und ^{13}C NMR-Spektren der neuen Verbindungen werden diskutiert *.

* Abkürzungen: Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, Cyclopentadienyl; Fc = $\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4)$, Ferrocenyl; Ph = C_6H_5 , Phenyl; $p\text{Tol} = p\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, p -Tolyl; Th = SC_4H_4 , 2-Thienyl; TMEDA = Tetramethylethyldiamin.

Einleitung

In Fortführung unserer Untersuchungen über Ferrocen-Tellur-Verbindungen [1] haben wir einige Ferrocen-tellurolester einfacher Monocarbonsäuren (R-COOH) dargestellt:



R = aryl

Diese – bisher nicht untersuchten – Tellurderivate des Ferrocens lassen sich ausgehend von den Lithiumverbindungen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})$ und $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2$ (TMEDA) erhalten, wenn zunächst Tellur in die Kohlenstoff-Lithium-Bindung eingeschoben wird und die gebildeten Ferrocen-tellurollithium-Zwischenstufen anschließend mit Säurechloriden, $\text{RC}(\text{O})\text{Cl}$, umgesetzt werden.

Im folgenden werden die Ferrocen-tellurolester der "aromatischen" Säuren Benzoesäure, Thiophen-2-carbonsäure und Ferrocencarbonsäure beschrieben und mit den entsprechenden Ferrocen-thiol- und Ferrocen-selenolestern verglichen, die in analoger Weise über die Insertion von Schwefel bzw. Selen zugänglich sind.

Tellurolester (= Monoacyl-Derivate von Tellur(II)) sind seit 1970 bekannt [2]; sie wurden ausgehend von aromatischen Ditelluriden, ArTeTeAr , nach deren Spaltung mit alkalischer NaBH_4 -Lösung zum Aryltellurolat, ArTe^- , durch Umsetzung mit dem gewünschten Säurechlorid dargestellt [2–5]:



Auch die $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierte Carbonylierung von aromatischen Ditelluriden (z.B. bei 100 bar und 125°C) wurde zur Synthese aromatischer Tellurolester eingesetzt [6].

Diacyl-Derivate von Tellur(II) des Typs $\text{Te}(\text{COR})_2$ sind nur in geringer Zahl (R = Me, ^tBu [7]) beschrieben worden. Ein bemerkenswertes Di(carbonyl)ditelluran-Derivat, Bis(*N,N*-dimethylaminofonyl)-ditellurid, $\text{Te}_2[\text{C}(\text{O})\text{NMe}_2]_2$, wurde aus Na_2Te_2 und Dimethylformamid erhalten [8].

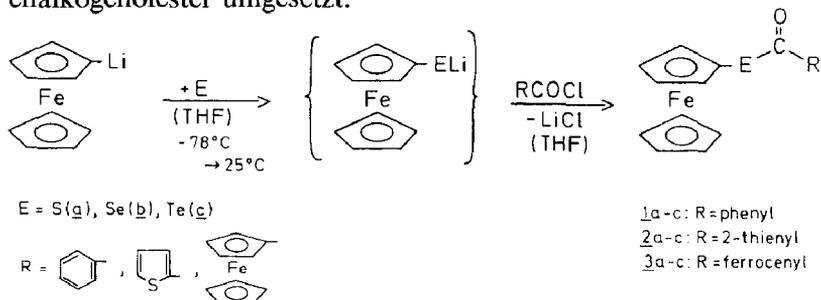
Ergebnisse und Diskussion

Darstellung der Verbindungen

Die Insertion von Chalkogenen (E = S, Se, Te) in Kohlenstoff-Lithium-Bindungen ist eine gängige präparative Methode zur Darstellung von Organochalkogen-Verbindungen und auch im Falle des Tellurs an vielen Beispielen belegt (vgl. Literaturzitate in Refs. 1,9,10,11). Die ziemlich oxidationsempfindlichen Lithium-tellurolate lassen sich in THF-Lösung mit Hilfe ihrer ^{125}Te NMR Spektren charakterisieren [11,12]; insbesondere kann die Bildungstendenz und die kinetische

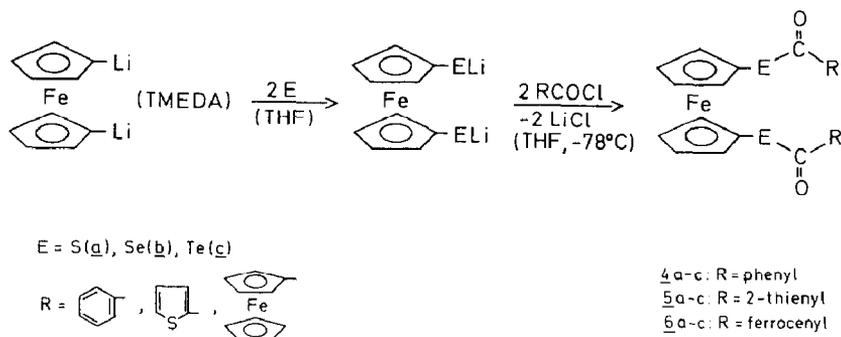
Stabilität der Lithiumverbindungen $R\text{TeLi}$ und $R\text{TeTeLi}$ mit dieser Methode untersucht werden.

Wie bereits beschrieben [1], lassen sich die Chalkogene Schwefel (**a**), Selen (**b**) und Tellur (**c**) in THF-Lösung problemlos in die Kohlenstoff-Lithium-Bindung von Lithioferrocen, FcLi , einschleiben. Die in situ erzeugte Zwischenstufe $\{\text{FcELi}\}$ wurde direkt in der THF-Lösung mit einem Säurechlorid, RCOCl , zum Ferrocenchalkogenolester umgesetzt.



In analoger Weise können die Chalkogene **a-c** in stöchiometrischer Reaktion in die beiden Ring-Lithium-Bindungen des TMEDA-stabilisierten Dilithioferrocens, " $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2(\text{TMEDA})$ ", inseriert werden. Die Darstellung der reaktiven Schwefel- und Selenderivate, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{ELi})_2 \cdot 2\text{THF}$ (E = S, Se), bei Raumtemperatur und ihre präparative Bedeutung ist von Broussier, Abdulla und Gautheron [13] beschrieben worden. Die Insertion von Tellur gelingt am besten, wenn das orange Dilithioferrocen, " $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2(\text{TMEDA})$ " [14], als feste THF-Lösung bei -196°C mit 2 Äquivalenten Tellurpulver versetzt wird und das heterogene Gemisch sich dann langsam auf Raumtemperatur erwärmen kann, wobei Tellur fast vollständig in Lösung geht. Die filtrierte, dunkelrote THF-Lösung des Dilithioderivats von 1,1'-Ferrocenditellurol ist bei Normaltemperatur einige Zeit beständig. In Form eines rotbraunen, an Luft pyrophoren Pulvers kann $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{TeLi})_2$ durch Gefriertrocknung einer Toluol-Lösung erhalten werden. Die Insertion von Tellur in 1,1'-Dilithioferrocen entspricht der analogen Reaktion zwischen Tellur und 1,2-Dilithiobenzol, die zum Dilithiosalz des 1,2-Benzolditellurols, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{TeLi})_2$ [15,16], führt.

Bei der Reaktion der 1,1'-Ferrocendichalkogenolate, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{ELi})_2$ – in Substanz oder als Zwischenstufen in THF-Lösung – mit einem Säurechlorid entstehen die erwarteten Bis(acyl)-Derivate:



Die Benzoylderivate **4a,b** waren bereits bekannt [13]. Die Ferrocenoylderivate **6a-c** sind als Verbindungen mit 3 Ferrocenkernen für elektrochemische Redoxuntersuchungen von Interesse.

Charakterisierung der Verbindungen

Die Acylderivate der Ferrocenchalkogenole (**1a,b,c**–**6a,b,c**) sind luftbeständige, gelbe bis rotbraune Verbindungen (Tabelle 1); die Tellurderivate sind weniger beständig als die stabilen Schwefel- und Selenverbindungen. Sie lösen sich in den gängigen organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Diethylether, THF, CH_2Cl_2 oder CHCl_3 ; die Löslichkeit ist bei den monosubstituierten Ferrocenderivaten, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{EC}(\text{O})\text{R})$, deutlich besser als bei den disubstituierten, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{EC}(\text{O})\text{R})_2$, sie nimmt bei Variation des Chalkogens in der Reihenfolge $\text{E} = \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$ ab.

Die IR-Spektren sind bandenreich; die Carbonylgruppe erscheint als intensive Absorption im Bereich von 1650 bis 1690 cm^{-1} . Es fällt auf, daß diese $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande bei den Selenverbindungen stets bei etwas höheren Wellenzahlen liegt als bei den entsprechenden Schwefel- und Tellurderivaten (Tab. 1).

In den EI-Massenspektren ließ sich fast immer (außer bei **6c**) das Molekülion beobachten, seine Intensität nimmt unter vergleichbaren Bedingungen in der Reihe $\text{E} = \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$ ab (z. B. **4a** (100%), **4b** (20%), **4c** (3%)). Als intensivster Fragmentpeak tritt in der Regel das Acyl-Ion, RCO^+ , auf. In vielen Fällen können auch die Fragmente $\text{Fe}(\text{Cp})(\text{C}_5\text{H}_4\text{E})^+$ und $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{E})_2^+$ beobachtet werden.

(Fortsetzung siehe S. 287)

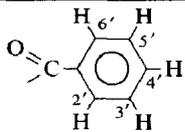
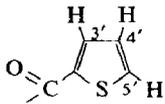
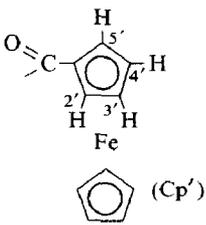
Tabelle 1

Charakterisierung und Reinigung der Verbindungen

	Farbe	Schmp. (°C)	IR-Spektren $\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1}) (THF- Lösung)	Ausbeute (%)	Chromatographie an Silicagel Elution mit	
<i>Benzoylderivate</i>						
1a	$\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SC}(\text{O})\text{Ph})$	gelbbraun	136	1679	57	Pentan/ CH_2Cl_2 (1/1)
1b	$\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SeC}(\text{O})\text{Ph})$	gelb	129	1687	64	Hexan/ CH_2Cl_2 (1/1)
1c	$\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{TeC}(\text{O})\text{Ph})$	rotbraun	118–120	1670	30	Hexan/ CH_2Cl_2 (1/2)
4a	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SC}(\text{O})\text{Ph})_2$	gelb	168	1679	68	Toluol/ CHCl_3 (1/1)
4b	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SeC}(\text{O})\text{Ph})_2$	gelb	157	1686	71	Toluol/ CHCl_3 (1/3)
4c	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{TeC}(\text{O})\text{Ph})_2$	rotbraun	141	1676	35	Toluol
<i>2-Thenoylderivate</i>						
2a	$\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SC}(\text{O})\text{Th})$	goldgelb	153	1664	57	Pentan/ CH_2Cl_2 (1/1)
2b	$\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SeC}(\text{O})\text{Th})$	gelb	144	1678	78	Hexan/ CH_2Cl_2 (1/1)
2c	$\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{TeC}(\text{O})\text{Th})$	orange	140–142	1666	28	Toluol
5a	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SC}(\text{O})\text{Th})_2$	gelb	202	1663	75	Toluol/ CHCl_3 (1/3)
5b	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SeC}(\text{O})\text{Th})_2$	gelb	189	1678	58	Toluol/ CHCl_3 (1/4)
5c	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{TeC}(\text{O})\text{Th})_2$	orange	165	1664	19	Toluol
<i>Ferrocenoylderivate</i>						
3a	$\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SC}(\text{O})\text{Fc})$	orange	Zers. ab 180	1676	48	Cyclohexan/ CH_2Cl_2 (2/1)
3b	$\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SeC}(\text{O})\text{Fc})$	orangerot	163 (Zers.)	1684	60	Hexan/ CH_2Cl_2 (1/1)
3c	$\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{TeC}(\text{O})\text{Fc})$	orange	136–138 (Zers.)	1669	20	Cyclohexan/ CH_2Cl_2 (1/1)
6a	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SC}(\text{O})\text{Fc})_2$	orange	Zers. ≈ 195	1675	65	CH_2Cl_2
6b	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SeC}(\text{O})\text{Fc})_2$	orange	160–162	1686	46	Cyclohexan/ CH_2Cl_2 (1/1)
6c	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{TeC}(\text{O})\text{Fc})_2$	orange	130 (Zers.)	1669	56	Cyclohexan/ CH_2Cl_2 (1/1)

Tabelle 2

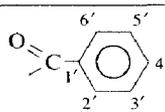
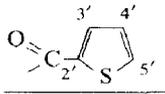
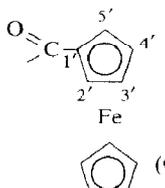
¹H-NMR Spektren (in CDCl₃-Lösung, chem. Verschiebung, δ (ppm), und [Kopplungskonstanten, J (Hz)])

	Ferrocenrest $\delta(\text{H}^2/\text{H}^5)$ oder $\delta(\text{H}^3/\text{H}^4)$	$\delta(\text{Cp})$	Aroylgruppe		
Benzoylderivate					
					
1a	4.39s (4)	4.25s(5)	7.45m(2), 7.57m(1), 7.98m(2)		
1b	4.38s (4)	4.24s(5)	7.5m(2), 7.6m(1), 7.9m(2)		
1c	4.40s (4)	4.20s(5)	7.5m(2), 7.67m(2), 8.17m(1)		
4a	4.43vt(2), 4.48vt(2) [2.9] ^a [2.9] ^a	–	7.45m(2), 7.58m(1), 7.88m(2)		
4b	4.41vt(2), 4.44vt(2) [2.9] ^a [2.9] ^a	–	7.45m(2), 7.57m(1), 7.88m(2)		
4c	4.40m(4)	–	7.4–7.8m, br(5)		
2-Thenoylderivate					
					
			$\delta(\text{H}^{4'})$	$\delta(\text{H}^{5'})$	$\delta(\text{H}^{3'})$
2a	4.38s(4)	4.24s(5)	7.11dd(1) [³ J 5.1; ³ J 4.0]	7.60dd(1) [³ J 5.1; ⁴ J 1.1]	7.84dd(1) [³ J 4.0; ⁴ J 1.1]
2b	4.36m(4)	4.21s(5)	7.12dd(1) [4.3; 3.9]	7.64dd(1) [4.3; 1.1]	7.80dd(1) [3.9; 1.1]
2c	4.37vt(2), 4.42vt(2) [3.5] ^a [3.5] ^a	4.18s(5)	7.12dd(1) [4.9; 4.0]	7.68m(2)	
5a	4.4vt(4), 4.47vt(4) [3.5] ^a [3.5] ^a	–	7.12dd(1) [³ J 4.9; ³ J 3.8]	7.62dd(1) [³ J 4.9; ⁴ J 1.1]	7.84dd(1) [³ J 3.8; ⁴ J 1.1]
5b	4.42m(8)	–	7.14dd(1) [4.9; 3.8]	7.67dd(1) [4.9; 1.1]	7.82dd(1) [3.8; 1.1]
5c	4.35m(4), 4.41m(4)	–	7.19m(1)	7.69m(2)	
Ferrocenoylderivate					
					
			$\delta(\text{H}^{2'}/\text{H}^{5'})$	$\delta(\text{H}^{3'}/\text{H}^{4'})$	$\delta(\text{Cp}')$
3a	4.34m(4)	4.23s(5)	4.85vt(2)	4.47vt(2)	4.23s(5)
3b	4.33m(4)	4.21s(5)	4.81vt(2) [3.9] ^a	4.49vt(2) [3.9] ^a	4.25s(5)
3c	4.35vt(2), 4.40vt(2)	4.18s(5)	4.70vt(2)	4.50vt(2)	4.26s(5)
6a	4.42m(8)	–	4.87vt(4) [4.0]	4.47vt(4) [4.0]	4.25s(5)
6b	4.39m(8)	–	4.81vt(4) [3.4] ^a	4.50m(4)	4.26s(5)
6c	4.37m(8)	–	4.70vt(4) [3.7] ^a	4.51vt(4) [3.7] ^a	4.27s(5)

^a Kopplungskonstante $\Sigma(^3J(\text{H},\text{H}) + ^4J(\text{H},\text{H}))$, entspr. dem Abstand der beiden äußeren Signale des virtuellen Triplets (vt). ^b Vgl. Thiophen-2-carbonsäuremethylester, ThCOOMe: $\delta(\text{H}^{4'})$ 6.91, $\delta(\text{H}^{5'})$ 7.40 und $\delta(\text{H}^{3'})$ 7.66 ppm; Thiophen-2-carbonylchlorid, ThC(O)Cl: $\delta(\text{H}^{4'})$ 7.02, $\delta(\text{H}^{5'})$ 7.64 und $\delta(\text{H}^{3'})$ 7.84 ppm [17].

Tabelle 3

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren (in CDCl_3 -Lösung, Raumtemperatur; chem. Verschiebung, $\delta(^{13}\text{C})$ (ppm))

	Ferrocenrest				Aroylgruppe				
	C^1	C^2/C^5	C^3/C^4	Cp					
<i>Benzoylderivate</i> ^a									
					$\text{C}^{1'}$	$\text{C}^{2'}/\text{C}^{6'}$	$\text{C}^{3'}/\text{C}^{5'}$	$\text{C}^{4'}$	$>\text{C}=\text{O}$
1a	70.7	74.0	70.3	69.5	136.2	127.2	128.6	133.4	192.4
1b	67.3	75.0	70.3	69.2	138.4	127.0	128.7	133.4	194.8
1c	46.7	78.5	71.7	69.1	142.3	126.7	128.9	133.6	197.8
4a	72.5	75.6	71.9	–	136.2	127.3	128.6	133.4	191.8
4b	68.7	76.5	71.7	–	138.3	127.1	128.8	133.6	194.3
4c	48.1	80.1	73.0	–	142.3	126.9	129.0	133.9	197.4
<i>2-Thienoylderivate</i> ^b									
					$\text{C}^{2'}$	$\text{C}^{3'}$	$\text{C}^{4'}$	$\text{C}^{5'}$	$>\text{C}=\text{O}$
2a	70.2	74.1	70.4	69.5	141.0	132.9	127.8	131.2	184.2
2b	67.1	75.2	70.5	69.2	143.1	133.3	127.9	131.6	185.3
2c	46.7	78.8	71.9	69.2	147.7	133.6	127.7	132.3	184.8
5a	72.3	75.7	71.9	–	141.1	133.0	127.9	131.4	183.5
5b	68.7	76.6	71.8	–	143.0	133.4	127.9	131.8	184.6
5e	48.1	80.3	73.2	–	147.6	133.8	127.8	132.5	184.5
<i>Ferrocenoylderivate</i> ^c									
					$\text{C}^{1'}$	$\text{C}^{2'}/\text{C}^{5'}$ oder	$\text{C}^{3'}/\text{C}^{4'}$	Cp'	$>\text{C}=\text{O}$
3a	72.0	74.2	(70.0)	69.5	78.9	(71.7)	(69.0)	70.6	194.6 ^d
3b	68.0	75.3	(70.3)	69.3	81.1	(72.0)	(69.0)	70.8	194.5
3c	46.9	79.0	(71.7)	69.2	86.2	(72.2)	(68.8)	70.9	193.2
6a ^e	72.8	75.7	(74.9)	–	78.3	(71.8)	(69.0)	70.6	194.2 ^d
6b	68.4	76.7	(71.9)	–	80.5	(72.1)	(68.9)	70.8	193.2
6c	48.2	80.4	(72.9)	–	86.1	(72.2)	(68.9)	70.9	192.8

^a Vgl. das Benzoylderivat des *p*-Thiokresols, *p*-TolSC(O)C₆H₅: $\delta(\text{C}^{1'})$ 136.8, $\delta(\text{C}^{2'}/\text{C}^{6'})$ 127.5, $\delta(\text{C}^{3'}/\text{C}^{5'})$ 128.7, $\delta(\text{C}^{4'})$ 133.5, $\delta(\text{CO})$ 190.4 ppm [4]. ^b Vgl. Thiophen-2-carbonsäuremethylester, ThCOOMe: $\delta(\text{C}^{2'})$ 133.5, $\delta(\text{C}^{3'})$ 133.1, $\delta(\text{C}^{4'})$ 127.4, $\delta(\text{C}^{5'})$ 132.2, $\delta(\text{CO})$ 162.1. Thiophen-2-carbaldehyd, ThCHO: $\delta(\text{C}^{2'})$ 143.7, $\delta(\text{C}^{3'})$ 136.7, $\delta(\text{C}^{4'})$ 128.4, $\delta(\text{C}^{5'})$ 134.9, $\delta(\text{CO})$ 182.8 ppm [18]. ^c Bei den eingeklammerten Werten ist eine sichere Zuordnung nicht möglich. ^d –40 °C. ^e Messung bei 0 °C.

Aus den ^1H NMR-Spektren (Tab. 2) ergibt sich, daß die chemischen Verschiebungen der α - und β -Protonen des substituierten Cyclopentadienylrings ($\delta(\text{H}^2/\text{H}^5)$ bzw. $\delta(\text{H}^3/\text{H}^4)$) im Ferrocenchalkogenolat- bzw. 1,1'-Ferrocendichalkogenolat-Teil sehr ähnlich sind; eine Zuordnung läßt sich ohne zusätzliche Informationen nicht treffen. (In einigen Fällen (**2c**, **3c**, **4a,b**, **5a**) ist das Muster zweier virtueller Triplets (vt) gut zu erkennen, in anderen (**1a-c**, **2a**) zeigen die 4 Cyclopentadienylprotonen H^1 - H^4 aufgrund unzureichender Auflösung selbst im 300 MHz ^1H NMR-Spektrum das Erscheinungsbild eines leicht verbreiterten Singulett-Signals). Dagegen ist eine Zuordnung der Ringprotonen-Signale im Ferrocenoylteil der Verbindungen **3a-c** und **6a-c** unter der Annahme möglich, daß die zur Carbonylgruppe α -ständigen Protonen (H^2/H^5) bei Variation des Chalkogens $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ stärker beeinflusst werden als die β -ständigen (H^3/H^4). Ein ähnlich starker Einfluß des Heteroatoms E auf die *ortho*-ständigen Protonen eines Benzoylrestes ist bei aromatischen Chalkogenolestern des Typs $\text{RC}_6\text{H}_4\text{EC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{R}'$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$; $\text{R}' = \text{OC}_7\text{H}_{15}$ oder OC_8H_{17}) und verwandten Terephthaloylverbindungen (*p*) CH_3 - $\text{C}_6\text{H}_4\text{E}-\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{EC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (*p*) belegt [4]; wie bei den hier untersuchten Ferrocenoylverbindungen (**3a-c** und **6a-c**) verschieben sich die *ortho*-ständigen Protonen des Acylrestes bei Variation des Heteroatoms in der Reihe $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ nach höherem Feld. Die in den ^1H -NMR-Spektren der 2-Thenoylderivate (**2a-c**, **5a,b**) beobachteten drei Doppeldoublets des Thienyl AMX-Spinsystems können aufgrund der Kopplungskonstanten und durch Vergleich mit den chemischen Verschiebungen der entsprechenden Protonen des Thiophen-2-carbonsäuremethylesters und des Thiophen-2-carbonylchlorids, ThCOOMe bzw. $\text{ThC}(\text{O})\text{Cl}$ [17], zugeordnet werden (Tab. 2).

In den protonen-entkoppelten ^{13}C NMR-Spektren (Tab. 3) der Benzoyl- und der 2-Thenoylderivate lassen sich sämtliche Signale eindeutig zuordnen. Als Vergleichsverbindungen für die Benzoylderivate können die Benzoesäurechalkogeno(*p*-tolyl)ester, *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{EC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [4] dienen. Sie stimmen in den chemischen Verschiebungen $\delta(^{13}\text{C})$ der Benzoyl-Ringatome $\text{C}^{1'}$ - $\text{C}^{6'}$ nahezu völlig mit den hier untersuchten Benzoesäure-chalkogeno(ferrocenyl)estern **1a-c** und **4a-c** überein, und sie zeigen insbesondere bei den direkt an die Carbonylgruppe gebundenen Atomen $\text{C}^{1'}$ und bei den *ortho*-ständigen Atomen $\text{C}^{2'}/\text{C}^{6'}$ exakt denselben Einfluß des Chalkogens $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ auf die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte [4]. (Außer bei den *ortho*-C-Atomen $\text{C}^{2'}/\text{C}^{6'}$ wandern alle ^{13}C -Signale des Benzoylrestes mit steigender Masse des Chalkogens E zu niedrigerem Feld.) Bei den 2-Thenoylderivaten wurden als Referenzverbindungen die 2-substituierten Thiophene ThCOOMe und ThCHO [18] herangezogen.

Die C-Atome der Ferrocenreste in den Komplexen **1a-c** und **4a-c** bzw. **2a-c** und **5a-c** können ebenfalls leicht in den ^{13}C -NMR-Spektren identifiziert werden (Tab. 3). Der "Schweratomeffekt" bewirkt, daß das Signal des direkt an das Chalkogenatom gebundenen Atoms C^1 in der Reihe $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ deutlich zu höherem Feld verschoben wird; der Sprung von $\text{E} = \text{Se}$ ($\delta(\text{C}^1)$ 67–69 ppm) zu $\text{E} = \text{Te}$ ($\delta(\text{C}^1)$ 46–48 ppm) ist besonders ausgeprägt. Derselbe Einfluß des Chalkogenatoms E kann zur Identifizierung der α -ständigen Ringkohlenstoffe C^2/C^5 im ^{13}C -NMR-Spektrum herangezogen werden, die das Chalkogenatom E stärker spüren als die β -ständigen Atome C^3/C^4 (vgl. [1]). Wieder ist der Effekt des Chalkogens E auf die Ferrocen-Einheiten ganz ähnlich wie der auf die E -gebundenen *p*-Tolyl-Einheiten in den Benzoesäure-chalkogeno(*p*-tolyl)estern, *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{EC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ [4]. Bei den

Komplexen **3a–c** und **6a–c**, die 2 oder 3 Ferrocenkerne enthalten, ist die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale von C^1 und C^2/C^5 am Ferrocenchalkogenolat- bzw. 1,1'-Ferrocendichalkogenolat-Rest sowie die von $\text{C}^{1'}$ an der Ferrocenoylgruppe eindeutig (Tab. 3). Dagegen kann eine Zuordnung der Signale von C^3/C^4 und $\text{C}^{2'}/\text{C}^{5'}$ bzw. $\text{C}^{3'}/\text{C}^{4'}$ nur versuchsweise getroffen werden, obwohl nach Analogie- und Intensitätsbetrachtungen die in Tabelle 3 vorgeschlagene Interpretation plausibel und konsistent zu sein scheint.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden routinemäßig unter Schutzgas (N_2 oder Ar) in gut getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Merck) verwendet, das zuvor bei 450°C im Hochvakuum ausgeheizt worden war und sich in N_2 -Atmosphäre abgekühlt hatte.

Die Darstellung von Lithioferrocen, FcLi , aus Bromferrocen, FcBr , und n Butyllithium nach einer modifizierten Literaturvorschrift [19] ist in Ref. 1 angegeben; es wurde die käufliche Lösung von n Butyllithium (1.6 molare Hexanlösung, Fluka) verwendet. (Über die Lithiierung von Ferrocen mit n Butyllithium in Lösung – in Abwesenheit oder Anwesenheit von TMEDA – liegen zahlreiche Literaturberichte vor (vgl. Zitate in Refs. 20 und 21). Eine Röntgenstrukturanalyse ergab für ein rotes Addukt aus $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2$ und TMEDA die Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2]_3 \cdot (\text{TMEDA})_2$ [21].)

Benzoylchlorid und 2-Thenoylchlorid waren Handelsprodukte, Ferrocenoylchlorid wurde aus der Säure FcCOOH durch Umsetzung mit SOCl_2 erhalten.

Darstellung der Ferrocenchalkogenol-Ester, $\text{FcEC}(\text{O})\text{R}$

Eine frisch bereitete Lösung von 330 mg (1.72 mmol) FcLi in 200 ml THF wurde mit der äquivalenten Menge (1.75 mmol) des elementaren Chalkogens ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 min wurde die Lösung des Insertionsproduktes, FcELi , auf -78°C gekühlt und eine äquimolare Menge des Säurechlorids $\text{RC}(\text{O})\text{Cl}$ (gelöst in 20 ml THF) zugetropft. Nach dem Auftauen wurde das Reaktionsgemisch zur Trockne gebracht und das Rohprodukt über eine mit Kieselgel (in Hexan) gefüllte Säule chromatographiert. Mit Hexan konnten geringe Mengen an Ferrocen, FcH , und Biferrocen, Fc_2 , ausgewaschen werden; das Produkt ließ sich in der Regel mit CH_2Cl_2 -haltigen Gemischen gut eluieren (Tabelle 1).

Darstellung der Dilithium-1,1'-ferrocendichalkogenolate, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{ELi})_2$

Die schwefel- und selenhaltigen Verbindungen wurden in Anlehnung an die Literaturvorschrift [13] erhalten und in Form ihrer THF-Addukte $\text{FcELi} \cdot 2\text{THF}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) isoliert. Zur Darstellung der Tellurverbindung wurde 1 g (3.2 mmol) " $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2 \cdot \text{TMEDA}$ " [14] in 200 ml THF gelöst, dann wurde die homogene Lösung bei -196°C eingefroren. Nach Zugabe der äquivalenten Menge (0.83 g, 6.5 mmol) Tellurpulver wurde die Kühlung entfernt, so daß sich das Gemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen konnte. Die dunkelrote Lösung wurde – zur Abtrennung nicht umgesetzten Tellurs – filtriert und zur Trockne gebracht. Das Produkt wurde zuerst mit Diethylether, dann mit Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{TeLi})_2$ fällt als rotbraunes, an Luft pyrophores Pulver an (1.3 g entspr. ca. 90% Ausbeute).

Darstellung der Ferrocendichalkogenol-Ester, Fe(C₅H₄EC(O)R)₂

Eine Suspension von 1 mmol Fe(C₅H₄ELi)₂ (E = S, Se, Te) in 200 ml eines Toluol/THF-Gemisches (1/1) wurde bei -78°C mit 2 mmol des Säurechlorids RC(O)Cl (gelöst in 20 ml THF) umgesetzt. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Tabelle 1).

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung unserer Arbeiten, der Chemische Betriebe Pluto GmbH, Herne, für die Überlassung von Ferrocen zu großem Dank verpflichtet. Herrn Prof. B. Wrackmeyer, Bayreuth, danken wir für zahlreiche Diskussionen.

Literatur

- 1 M. Herberhold und P. Leitner, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 153.
- 2 J.L. Piette und M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 79 (1970) 383.
- 3 W. Lohner, J. Martens, K. Praefcke und H. Simon, *J. Organomet. Chem.*, 154 (1978) 263.
- 4 B. Kohne, K. Praefcke und R. Zeisberg, *J. Organomet. Chem.*, 175 (1979) 49, zitierte Literatur.
- 5 S.A. Gardner und H.J. Gysling, *J. Organomet. Chem.*, 197 (1980) 111.
- 6 H. Takahashi, K. Ohe, S. Uemura und N. Sugita, *J. Organomet. Chem.*, 334 (1987) C43. S. Uemura, H. Takahashi, K. Ohe und N. Sugita, *J. Organomet. Chem.*, 361 (1989) 63.
- 7 T. Severengiz, W.-W. duMont, D. Lenoir und H. Voss, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 1051; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 1041. cf. W.-W. duMont, R. Hensel, S. Kubiniok, L. Lange und T. Severengiz, *Phosphorus Sulfur*, 38 (1988) 85.
- 8 R.A. Zingaro, C. Herrera und E.A. Meyers, *J. Organomet. Chem.*, 306 (1986) C36.
- 9 L. Engman und P. Cava, *Organometallics*, 1 (1982) 470.
- 10 E.G. Hope, T. Kemmitt und W. Levason, *Organometallics*, 6 (1987) 206 und 7 (1988) 78.
- 11 B. Bildstein, K.J. Irgolic und D.H. O'Brien, *Phosphorus Sulfur*, 38 (1988) 245.
- 12 C. Köllemann, D. Obendorf und F. Sladky, *Phosphorus Sulphur*, 38 (1988) 69.
- 13 R. Broussier, A. Abdulla und B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 165.
- 14 J.J. Bishop, A. Davison, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill und J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 27 (1971) 241.
- 15 K. Lerstrup, D. Talham, A. Bloch, T. Poehler und D. Cowan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 336.
- 16 H. Köpf und T. Klapötke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1192; T. Klapötke, H. Köpf und P. Gowik, *Polyhedron*, 6 (1987) 1923.
- 17 E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1981, S. 305.
- 18 K. Takahashi, T. Sone und K. Fujieda, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 2765, wie angegeben in J.B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York-San Francisco-London, 1972, S. 256.
- 19 F.L. Hedberg und H. Rosenberg, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 4011.
- 20 I.R. Butler und W.C. Cullen, *Organometallics*, 5 (1986) 2537.
- 21 I.R. Butler, W.R. Cullen, J. Ni und S. Rettig, *Organometallics*, 4 (1985) 2196.