

JOM 22927

Umsetzungen der lithiierten Halbsandwich-Chalkogenole, (CO)₃MC₅H₄–ELi (M = Mn, Re; E = S, Se, Te)

Max Herberhold und Martin Biersack

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 101251, W-8580 Bayreuth (Deutschland)

(Eingegangen den 4. Mai 1992)

Abstract

The halfsandwich chalcogenols derived from CpMn(CO)₃ and CpRe(CO)₃ have been obtained by protonation of the corresponding lithium chalcogenolates, (CO)₃MC₅H₄–ELi (M = Mn, Re; E = S, Se, Te). In contrast to the thiols and selenols, the labile tellurols, (CO)₃MC₅H₄–TeH (M = Mn, Re), were only identified in mixtures together with CpM(CO)₃ and the ditelluride, [(CO)₃MC₅H₄Te]₂. Reactions of the lithium chalcogenolates with diiodomethane gave methylene-bridged binuclear complexes, [(CO)₃MC₅H₄E]₂CH₂, and chalcogenol esters were obtained with benzoyl and terephthaloyl chloride. The lithium halfsandwich thiolates, (CO)₃MC₅H₄–SLi (M = Mn, Re), reacted with phthaloyl chloride to give phthalides, whereas in the case of the selenolates and tellurolates, (CO)₃MC₅H₄–ELi (M = Mn, Re; E = Se, Te), only the decomposition products dichalcogenide, [(CO)₃MC₅H₄E]₂, and biphthalide could be isolated.

Zusammenfassung

Die von CpMn(CO)₃ und CpRe(CO)₃ abzuleitenden Halbsandwich-Chalkogenole wurden durch Protonierung der entsprechenden Lithium-Chalkogenolate, (CO)₃MC₅H₄–ELi (M = Mn, Re; E = S, Se, Te), erhalten. Im Gegensatz zu den Thiolen und Selenolen konnten die zersetzlichen Tellurole, (CO)₃MC₅H₄–TeH (M = Mn, Re), nur in Gemischen mit CpM(CO)₃ und dem Ditellurid, [(CO)₃MC₅H₄Te]₂, identifiziert werden. Umsetzungen der Lithium-Chalkogenolate mit Diiodmethan ergaben methylen-verbrückte Zweikernkomplexe, [(CO)₃MC₅H₄E]₂CH₂, und mit Benzoyl- und Terephthaloylchlorid wurden Chalkogenolester erhalten. Die Lithium-Halbsandwich-Thiolate, (CO)₃MC₅H₄–SLi, reagierten mit Phthaloylchlorid zu Phthaliden, während im Fall der Selenolate und Tellurolate, (CO)₃MC₅H₄–ELi (M = Mn, Re; E = Se, Te), nur die Zersetzungsprodukte Dichalkogenid, [(CO)₃MC₅H₄E]₂, und Biphthalid isoliert werden konnten.

1. Einleitung *

Die aus den Halbsandwich-Komplexen CpMn(CO)₃ ("Cymantren", 1) und CpRe(CO)₃ ("Cyrhetren", 2)

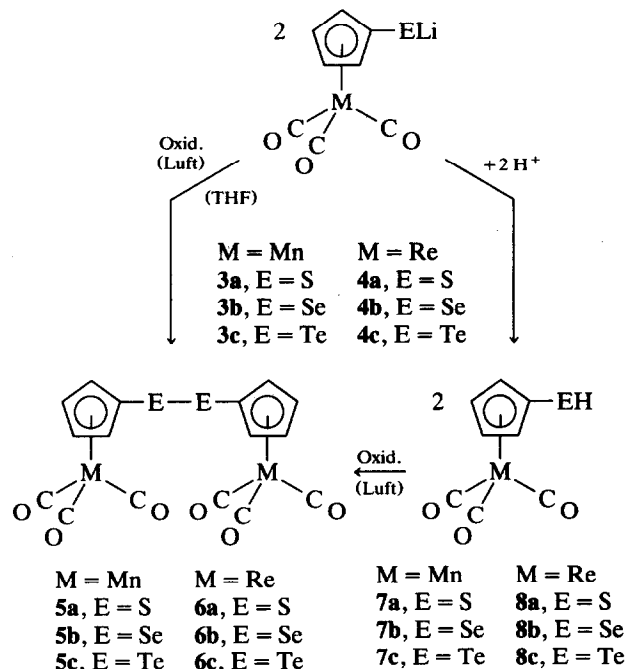
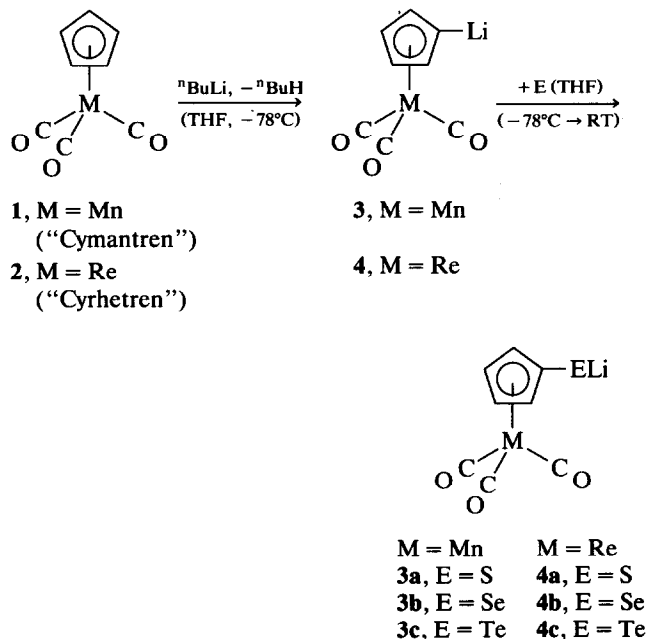
leicht zugänglichen Organolithium-Verbindungen 3 und 4 reagieren mit Schwefel, Selen und Tellur unter Insertion eines Chalkogenatoms (E) in die Kohlenstoff-Lithium-Bindung. Dabei entstehen die reaktiven Lithium-Cyclopentadienyl-Chalkogenolate, (CO)₃MC₅H₄–ELi (3a–c und 4a–c), die in Gegenwart von Luftsauerstoff leicht zu den Dichalkogeniden [(CO)₃MC₅H₄E]₂ (5a–c und 6a–c) oxidiert werden [1].

Im folgenden berichten wir über Umsetzungen der Lithium-Cyclopentadienyl-Chalkogenolate 3a–c und

Correspondence to: Dr. M. Herberhold.

* Abkürzungen: Cp = η⁵-Cyclopentadienyl (η⁵-C₅H₅), Fc = η¹-Ferrocenyl (C₅H₅FeC₅H₄–), fc = 1,1'-ferrocenyl (Fe(C₅H₄–)₂), Me = Methyl (CH₃–), ⁱPr = iso-Propyl ((CH₃)₂CH–), ⁿBu = n-Butyl (C₄H₉–), Ph = Phenyl (C₆H₅–).

4a–c mit Protonsäuren und mit Halogenverbindungen wie Diiodmethan und Carbonsäurechloriden.



Die oxidative Kupplung der Chalkogenolat-Anionen zu den Dichalkogeniden **5a–c** und **6a–c** ist der Bildung von Diferrocenyldichalkogeniden, Fc_2E_2 (E = S, Se, Te), bei der Oxidation von Lithium-Ferrocenchalkogenolaten, Fc-ELi , analog [2]. Auch in vielen anderen Fällen haben sich die lithiierten Ferrocenylchalkogenole, FcELi [2,3], und 1,1'-Ferrocenyldichalkogenole, fc(ELi)_2 [3–6], als gute Ausgangsverbindungen zur Darstellung chalkogenhaltiger Ferrocenderivate erwiesen. Die lithiierten Halbsandwich-Chalkogenolate $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{-ELi}$ (**3a–c** und **4a–c**) besitzen ein vergleichbares synthetisches Potential, das zur Darstellung chalkogenhaltiger Derivate des Cymantrens (**1**) und Cyrhetrens (**2**) genutzt werden kann.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Darstellung der Verbindungen

Wie in der vorausgehenden Publikation [1] über Chalkogenderivate von **1** und **2** erläutert, verläuft die Insertion von Schwefel, Selen und Tellur in die Cyclopentadienylring-Lithium-Bindung von **3** und **4** in THF-Lösung glatt und quantitativ ab. Die oxidationsempfindlichen Insertionsprodukte **3a–c** bzw. **4a–c** können direkt in der THF-Lösung weiter umgesetzt werden.

2.2. Protonierungsreaktionen

Im Prinzip können sämtliche Chalkogenol-Derivate des Cymantrens (**7a–c**) und Cyrhetrens (**8a–c**) durch Protonierung der entsprechenden Lithium-Chalkogenolate $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{-ELi}$ (**3a–c** und **4a–c**) erhalten werden. Mit steigender Atommasse des Chalkogens nimmt die Zersetzlichkeit zu, insbesondere sind die Tellurole **7c** und **8c** licht-, luft- und temperaturempfindlich.

Die Thiole (**7a,8a**) und Selenole (**7b,8b**) lassen sich aus einer wässrig-alkalischen Lösung der Lithiumverbindungen **3a,b** und **4a,b** durch Zugabe von konzentrierter, O_2 -freier Salzsäure ausfällen und mit Diethylether aus der salzsauren Lösung extrahieren. Das grüne Mercaptocymantren, $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{-SH}$ (**7a**) war bereits 1969 von Egger und Nikiforov durch Zinkstaub-Reduktion des Sulfochlorids, der Sulfinsäure oder des Disulfids (**5a**) (RSO_2Cl , RSO_2H bzw. R_2S_2 ; R = Cymantrenyl) erhalten worden [7]. Auch Hydroxycymantren, $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{-OH}$, war als Zwischenstufe dargestellt und durch Umsetzung mit Diazomethan in Form des beständigen Methoxycymantrens, $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{-OCH}_3$, nachgewiesen worden [7]. Vor kurzem wurde von Sünkel [8] ein 1,3-Dimercaptocymantren mit perchloriertem Cyclopentadienylring, $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{Cl}_3(\text{SH})_2$, dargestellt und röntgenographisch charakterisiert.

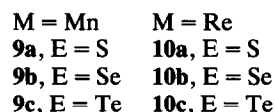
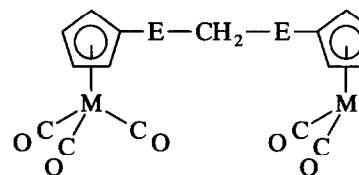
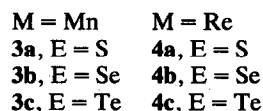
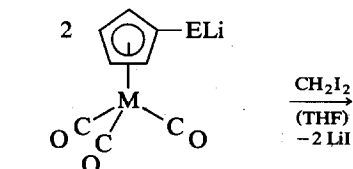
Im Gegensatz zu den Thiolen (**7a,8a**) und Selenolen (**7b,8b**) sind die entsprechenden Tellurole **7c** und **8c** nicht aus der wässrig-alkalischen Lösung der Lithium-

verbindungen **3c** und **4c** erhältlich. Wegen der thermischen Empfindlichkeit von Tellurolen ist es generell schwierig, reine Produkte zu isolieren [9]. So konnte Tellurophenol, PhTeH , nur anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums qualitativ als Bestandteil der Hydrolyseprodukte von PhTeSiMe_3 nachgewiesen werden [10]. Neuere Untersuchungen von Bochmann und Mitarbeitern [11] haben jedoch gezeigt, daß sich Tellurole mit sterisch anspruchsvollen Arylresten, 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{R}_3\text{-TeH}$ ($\text{R} = \text{Me}$, ^iPr , ^tBu), bei der Protonierung der entsprechenden Lithiumverbindungen 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{R}_3\text{-TeLi}$ mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ bei -78°C fast quantitativ bilden und in reiner Form isoliert werden können; diese Methode läßt sich auch zur Darstellung der analogen Thiole und Selenole anwenden [12].

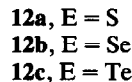
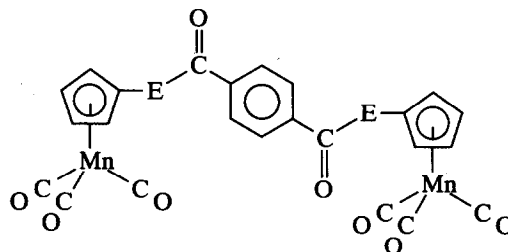
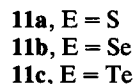
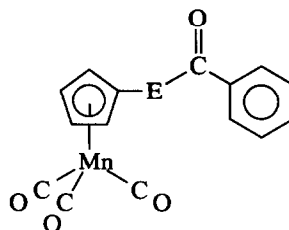
In der vorliegenden Arbeit wurde der Mangan-komplex $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{-TeH}$ (**7c**) nach der Bochmann'schen Methode bei -78°C in Pentan dargestellt. Der Rheniumkomplex **8c** entstand beim Einleiten von HCl -Gas in eine THF-Lösung des entsprechenden Lithium-Tellurolats **6c** bei -30°C . Allerdings konnten **7c** und **8c** nicht in reiner Form erhalten werden; die Produkte waren stets mit dem tellurfreien Halbsandwich-Komplex $\text{CpM}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Mn}$ (**1**) bzw. Re (**2**)) sowie mit dem jeweiligen Ditellurid $[(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{Te}]_2$ ($\text{M} = \text{Mn}$ (**5c**) bzw. Re (**6c**)) verunreinigt. Bei den NMR-Messungen (Tabelle 2) zersetzten sich die Tellurole auch bei 0°C kontinuierlich im Laufe von einigen Stunden.

2.3. Umsetzungen mit Halogeniden

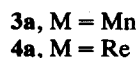
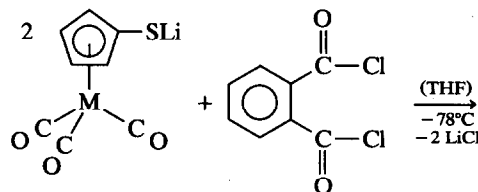
Bei der Einwirkung von Diiodmethan auf die Lithium-Chalkogenolate $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{-ELi}$ (**3a-c** und **4a-c**) bilden sich die methylen-verbrückten Zweikernkomplexe **9a-c** und **10a-c**, die deutlich besser löslich sind als die—früher untersuchten [1]—Dichalkogenide $[(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4]_2\text{E}_2$ (**5a-c** bzw. **6a-c**) und Monochalkogenide $[(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4]_2\text{E}$. Ähnliche Löslichkeitsunterschiede waren auch in der Reihe der Ferrocenylkomplexe $\text{FcE-CH}_2\text{-EFc}$, Fc_2E_2 und Fc_2E beobachtet worden [2].

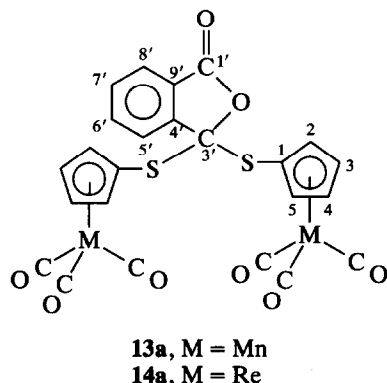


Die Reaktion der Cymantrenyl-Chalkogenolate mit Benzoesäurechlorid führt zu den einkernigen mantren-Chalkogenolestern **11a-c**. Mit Terephtsäuredichlorid entstehen die zweikernigen Chalkogenolester **12a-c**.

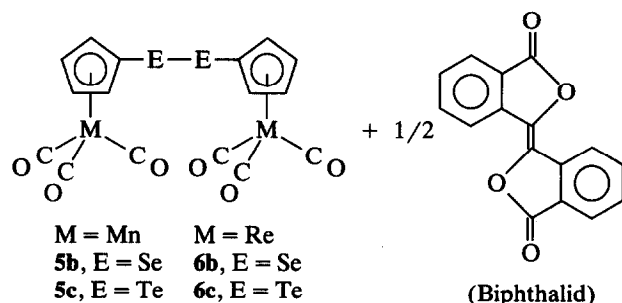
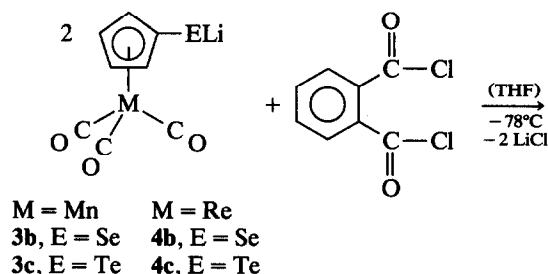


Dagegen reagiert Phthalsäuredichlorid mit Lithium-Thiolaten $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{-SLi}$ (**3a,4a**) zu 3',3'-Bis(tricarbonylmetall-cyclopentadienylthio)phthaliden **13a** und **14a**. Analoge Phthalide sind in der Reihe der Ferrocenverbindungen bekannt; für Bis(ferrocenylthiolato)phthalid und 3',3'-Bis(ferrocenylselenato)phthalid liegen auch Röntgenstrukturanalysen vor [13].

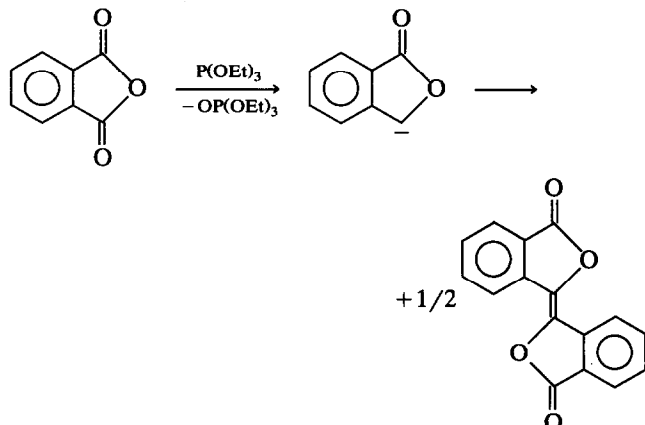




Im Gegensatz zu den Thiolaten $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{-SLi}$ (**3a,4a**) ergeben die entsprechenden Selenolate (**3b,4b**) und Tellurolate (**3c,4c**) bei der Umsetzung mit Phthalsäuredichlorid nicht die erwarteten Phthalide, sondern deren Zerfallsprodukte Dichalkogenid (**5b,c** bzw. **6b,c**) und Biphthalid:



Offensichtlich entsteht das schwerlösliche Biphthalid durch Dimerisierung des Carbens, das bei der Eliminierung von Dichalkogenid $[(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{E}]_2$ (**5b,c** bzw. **6b,c**) aus einem vermutlich intermediär entstehenden 3',3'-Bis(chalkogenolato)phthalid gebildet wird. Auch bei der Synthese von Biphthalid aus Phthalsäureanhydrid und Triethylphosphit, $\text{P}(\text{OEt})_3$, wird dieses Carben als Zwischenstufe diskutiert [14].



Die Bildung von Ditelluriden R_2Te_2 wird bei der Umsetzung von Dibrommethanen mit Natriumtellurid, RTeNa , beobachtet, bei der Alkene entstehen [15].

2.4. Spektroskopische Charakterisierung

Tabelle 1 enthält die CO-Valenzabsorptionen aller untersuchten Halbsandwich-Tricarbonylmetall-Komplexe 1–14. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Chalkogenole (**7a–c** und **8a–c**) und der Bis(chalkogeno)methane (**9a–c** und **10a–c**) sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

In den ^1H -NMR-Spektren der Chalkogenole **7a,b** und **8a–c** treten für das AA'/BB'-Spinsystem der Cyclopentadienylprotonen jeweils zwei virtuelle Triplets

TABELLE 1. $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (cm^{-1}) in den IR-Lösungsspektren (THF) der Verbindungen 1–14

Manganverbindungen		Rheniumverbindungen	
1	2021s, 1934vs	2	2022s, 1925vs
3	1986vs, 1887vs, 1819w ^a	4	1991vs, 1886vs
3a	2001vs, 1915vs, 1901vs, 1820w ^a	4a	2006s, 1913vs, 1899vs
3b	2004vs, 1919vs, 1904vs, 1820w ^a	4b	2008s, 1913vs, 1901vs
3c	2006vs, 1921vs, 1910vs, 1819w ^a	4c	2010s, 1915vs, 1904ssh
5a	2022s, 1945vs	6a	2023s, 1935vs
5b	2022s, 1941vs	6b	2022s, 1934vs
5c	2018s, 1937vs	6c	2020s, 1931vs
7a	2021s, 1936vs	8a	2023s, 1928vs
7b	2021s, 1937vs	8b	2022s, 1931vs
7c	2019s, 1934vs	8c	2021s, 1929vs
9a	2021s, 1937vs	10a	2022s, 1931vs
9b	2021s, 1937vs	10b	2022s, 1930vs
9c	2019s, 1937vs	10c	2021s, 1929vs
11a	2025s, 1938vs, 1686w–m ^b		
11b	2023s, 1937vs, 1689m ^b		
11c	2021s, 1937vs, 1713w/1676w–m ^b		
12a	2025s, 1940vs, 1686w–m ^b		
12b	2023s, 1938vs, 1689w ^b		
12c	2021s, 1937vs, 1690w/1672w–m ^b		
13a	2025s, 1945vs, 1787w	14a	2026s, 1936vs, 1786w

^a Die schwache Bande bei *ca.* 1820 cm^{-1} entspricht einem Dicarbonylmangan-Komplex, der durch photo-induzierte CO-Abspaltung in der Meßlösung entsteht. ^b Estercarbonyl-Bande.

auf, deren Zuordnung zu H^2, H^5 und H^3, H^4 in Anlehnung an die Spektren der Mono- und Dichalkogenide [1] erfolgte. Die Protonensignale des Tellurols **7c** konnten nur als Schultern an den Absorptionen des Ditellurids beobachtet werden.

Das Signal des chalkogen-gebundenen Wasserstoffatoms verschiebt sich in der Reihe E = S, Se, Te zu höherem Feld; die Kopplungskonstanten $^1J(E, H)$ (E = Se, Te) liegen im erwarteten Bereich. Für $(CO)_3ReC_5H_4-TeH$ (**8c**) wurde $^1J(Te, H)$ zu 70.3 Hz gefunden; (vgl. Ph-TeH, 49.5 Hz [10]; 2,4,6- $C_6H_2R_3-TeH$, R = Me 63 Hz, 1Pr 48.6 Hz und 1Bu 51.9 Hz [11]).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Chalkogenole werden für den Cyclopentadienylring 3 Signale beobachtet, die bei Variation des Chalkogens E einen systematischen Gang zeigen und sich daher unter Berücksichtigung des Schweratomeffekts—und in Einklang mit früheren Zuordnungen [1–3]—eindeutig identifizieren lassen. Da sich die Tellurolle bei der Messung zersetzten, konnte von **7c** kein, von **8c** nur ein unvollständiges ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten werden.

Die EI-Massenspektren der Thiole (**7a, 8a**) und Selenole (**7b, 8b**) zeigen den Molekülpeak und die schrittweise Abspaltung der drei CO-Liganden; die Mangankomplexe **7a, b** neigen jedoch zur Zersetzung unter Bildung des Dichalkogenids (**5a, b**). Von den Tellurolen (**7c, 8c**) wurden wegen ihrer thermischen Labilität keine EI-Massenspektren aufgenommen.

In den 1H -NMR-Spektren der Bis(tricarbonylmethyl-cyclopentadienylchalkogenato)methane (**9a–c** und **10a–c**) liegen die Resonanzen der Methylenprotonen in einem engen Bereich zwischen 3.69 und 3.88 pm,

und sie sind von der Natur des Metalls (Mn oder Re) unabhängig (Tabelle 2). In den ^{13}C -NMR-Spektren nimmt dagegen die Abschirmung des Methylenkohlenstoffs beim Übergang von den Schwefel- zu den Tellurderivaten deutlich zu, da die CH_2 -Brücke einem zweifachen Schweratomeffekt ausgesetzt ist. Die Spin-Spin-Kopplungen mit den benachbarten Selen- und Telluratomen ($^2J(E, H)$, $^1J(E, C)$) liegen im Bereich von Literaturwerten [16, 17].

Die Massenspektren der methylen-verbrückten Zweikernkomplexe **9a–c** und **10a–c** enthalten den Molekülpeak und zeigen die sukzessive Abspaltung der 6 CO-Liganden. Bei den Rheniumverbindungen **10a–c** wird zusätzlich das Fragmentation $[(CO)_3ReC_5H_4E]^+$ und der Verlust seiner 3 CO-Gruppen beobachtet.

Die Chalkogenolester der Benzoesäure (**11a–c**) und Terephthalsäure (**12a–c**) zeigen im IR-Spektrum die $\nu(C=O)$ Absorption der Estercarbonylgruppe als schwache bis mittelstarke Bande im Bereich von 1670 bis 1720 cm^{-1} . Im Falle der Tellurollester (**11c** und **12c**) scheint die Bande aufgespalten zu sein. Diese "Verdopplung" der $\nu(C=O)$ -Estercarbonylbande war schon früher von Piette und Renson [18] bei Phenyltellurol- und *o*-Tolytellurol-Estern aromatischer Säuren beobachtet und mit einer Fermi-Resonanz gedeutet worden. Dabei wird eine Kopplung der Carbonylschwingung mit dem ersten Oberton einer Schwingung gleicher Symmetrie angenommen, die im Bereich von $850\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ als intensive Bande auftritt und einer C–Te-Schwingung zugeschrieben wird. Bei den Thiol- und Selenolestern liegt die Frequenz der entsprechenden Bande höher, so daß die Schwingungskopplung

TABELLE 2. 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Chalkogenole (**7, 8**) und Bis(chalkogenolato)methane (**9, 10**)

Komplex	1H -NMR-Spektren ^a			^{13}C -NMR-Spektren ^a				
	$\delta(H^2, H^5)$	$\delta(H^3, H^4)$	sonstige	$\delta(C^1)$	$\delta(C^2, C^5)$	$\delta(C^3, C^4)$	sonstige	$\delta(M(CO)_3)$
1	4.73 (s)			82.8	82.8	82.8		224.9
2	5.35 (s)			84.4	84.4	84.4		193.7
			$\delta(EH)$					
7a	4.86 (vt)	4.67 (vt)	3.03	90.9	86.9	82.3		223.6
7b	4.90 (vt)	4.68 (vt)	1.21 [48.3]	77.6 ^b	89.9	83.0		223.9
7c	4.98	4.69	– 2.43 [] ^c					
8a	5.49 (vt)	5.28 (vt)	3.41	92.7	88.6	84.8		193.3
8b	5.52 (vt)	5.29 (vt)	1.72 [45.7]	78.1 ^d	91.7	85.8		193.4
8c	5.58 (vt)	5.28 (vt)	– 1.60 [70.3]	^c	97.3	87.6		^c
			$\delta(CH_2)$				$\delta(CH_2)$	
9a	5.00 (s)	4.73 (s)	3.88	93.6	88.8	82.5	46.0	223.7
9b	4.99 (s, br)	4.72 (s, br)	3.87 [13.7]	83.5 [128.0]	90.8	83.2	25.2 [87.5]	223.8
9c ^e	5.05 (vt)	4.72 (vt)	3.70 [22.2]	58.1 [346]	95.8	84.9	– 32.0 [214.4]	223.9
10a	5.62 (vt)	5.34 (vt)	3.88	95.5	90.9	84.7	50.2	192.7
10b	5.60 (vt)	5.34 (vt)	3.87 [14.4]	84.5 [125.8]	92.8	85.5	30.4 [86.9]	192.7
10c ^e	5.64 (vt)	5.32 (vt)	3.69 [22.2]	58.2 [357.0]	97.7	87.4	– 25.0 [217.1]	192.9

^a $CDCl_3$ -Lösung, 25°C; δ -Werte in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz. ^b In C_6D_6 : 78.4 [106]. ^c Nicht beobachtet. ^d In C_6D_6 : 79.0 [106.6].

^e ^{125}Te -NMR-Daten ($CDCl_3$): **9c**: 471.8 ppm, **10c**: 486.8 ppm, rel. Me_2Te .

des betreffenden Obertons mit der Estercarbonylschwingung nicht mehr möglich ist (vgl. [18]).

Die NMR-Daten der Chalkogenolester **11a–c** und **12a–c** sind in Tabelle 3 angegeben. Für die Cyclopentadienylprotonen wurden immer zwei breite Signale beobachtet. Die Protonen des Phenylrings in **11a–c** erscheinen als zwei Multipletts (Intensitätsverhältnis 3/2), die des Terephthaloylrings in **12a–c** als Singulett. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt das C^1 -Atom des Cyclopentadienylrings den erwarteten Schweratomeffekt und wird in der Reihe S, Se, Te mit zunehmender Masse des Chalkogens deutlich zu höherem Feld verschoben. Dagegen wandern die Signale sowohl des Estercarbonyls als auch des C^1 -Atoms am aromatischen Sechsring in der Serie S, Se, Te geringfügig zu niedrigerem Feld. Dies stimmt mit den Beobachtungen überein, die an Benzoylderivaten der *p*-Toluolchalkogenole, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{E-C(O)Ph}$ (E = O, S, Se, Te) [19] und an Acylderivaten der Ferrocenchalkogenole, FcE-C(O)R (E = S, Se, Te; C(O)R = benzoyl, 2-thenoyl, ferrocenyl) [3] gemacht wurden. In Lösung zersetzen sich die Chalkogenolester **11a–c** und **12a–c** allmählich.

In den EI-Massenspektren konnte fast immer (außer bei **12c**) der Molekülpeak beobachtet werden, wenn auch nur in geringer Intensität. Aus dem Molekülion

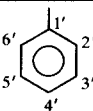
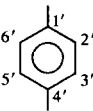
werden sukzessive zunächst die CO-Liganden am Mangan, danach auch die Estercarbonylgruppen eliminiert. Es treten auch immer die Fragmentionen $[\text{MnC}_5\text{H}_4\text{E}]^+$ und $[\text{MnC}_5\text{H}_4\text{E}]_2^+$ auf.

Die beiden Phthalide **13a** und **14a** enthalten im IR-Spektrum neben den Banden der Tricarbonylmetall-Gruppierung eine für Lactone typische Absorption bei $1785\text{--}1790\text{ cm}^{-1}$. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 4 angegeben. In den proton-entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren wird für jedes C-Atom der monosubstituierten Cyclopentadienylringe und des Phthalid-Systems ein eigenes Signal beobachtet; die Zuordnung kann in Analogie zu 3',3'-Bis(ferrocenylthiolato)phthalid getroffen werden [13]. Die Massenspektren lassen neben der Eliminierung der CO-Liganden auch die Abspaltung eines kompletten $(\text{CO})_3\text{-MC}_5\text{H}_4\text{S}$ -Fragments erkennen.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden routinemäßig unter Schutzgas (N_2 oder Argon) in gut getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Merck) in N_2 -Atmosphäre verwendet.

TABELLE 3. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Chalkogenolester der Benzoesäure (**11**) und Terephthalsäure (**12**)

Komplex	^1H -NMR-Spektren ^a				^{13}C -NMR-Spektren ^a					
	$\delta(\text{H}^2, \text{H}^5)$	$\delta(\text{H}^3, \text{H}^4)$	$\delta(\text{C}_6\text{-Aromat})$		$\delta(\text{C}_6\text{-Aromat})$	$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(\text{C}^2, \text{C}^5)$	$\delta(\text{C}^3, \text{C}^4)$	$\delta(\text{CO})$ Ester	$\delta(\text{M}(\text{CO}_3))$
11a	5.09 (br)	4.88 (br)	7.57 (m, 3H) 7.98 (m, 2H)		135.6 ($\text{C}^{1'}$) 127.3 ($\text{C}^{2'}, \text{C}^{6'}$) 128.7 ($\text{C}^{3'}, \text{C}^{5'}$) 133.9 ($\text{C}^{4'}$)	84.2	90.8	82.9	190.0	223.5
11b	5.01 (br)	4.86 (br)	7.54 (m, 3H) 7.82 (m, 2H)		137.5 ($\text{C}^{1'}$) 127.1 ($\text{C}^{2'}, \text{C}^{6'}$) 128.9 ($\text{C}^{3'}, \text{C}^{5'}$) 134.1 ($\text{C}^{4'}$)	78.6	91.7	83.5	192.4	223.7
11c	5.05 (br)	4.85 (br)	7.53 (m, 2H) 7.63 (m, 3H)		141.9 ($\text{C}^{1'}$) 127.0 ($\text{C}^{2'}, \text{C}^{6'}$) 129.2 ($\text{C}^{3'}, \text{C}^{5'}$) 134.2 ($\text{C}^{4'}$)	56.8	95.7	85.2	195.4	224.0
12a	5.06 (br)	4.88 (br)	8.03 (s, 4H)		139.7 ($\text{C}^{1'}, \text{C}^{4'}$) 127.9 ($\text{C}^{2'}, \text{C}^{6'}$) 127.9 ($\text{C}^{3'}, \text{C}^{5'}$)	83.3	90.8	83.1	189.5	223.4
12b	5.03 (br)	4.88 (br)	7.95 (s, 4H)		141.6 ($\text{C}^{1'}, \text{C}^{4'}$) 127.9 ($\text{C}^{2'}, \text{C}^{6'}$) 127.9 ($\text{C}^{3'}, \text{C}^{5'}$)	77.6	91.9	83.8	192.7	223.7
12c	5.06 (vt)	4.87 (vt)	7.76 (s, 4H)		145.6 ($\text{C}^{1'}, \text{C}^{4'}$) 127.6 ($\text{C}^{2'}, \text{C}^{6'}$) 127.6 ($\text{C}^{3'}, \text{C}^{5'}$)	56.3	95.7	85.4	195.6	223.9

^a CDCl_3 -Lösung, 25°C, δ -Werte in ppm.

TABELLE 4. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Phthalide (**13a** und **14a**)^a

	13a (M = Mn)	14a (M = Re)
$\delta(\text{H}^2-\text{H}^5)$	4.56 (m,2H); 4.59 (m,2H) 4.67 (m,2H); 5.06 (m,2H)	5.18 (m,4H); 5.28 (m,2H) 5.64 (m,2H)
$\delta(\text{H}^{5'}-\text{H}^{8'})$	7.57 (m,1H); 7.67 (m,3H)	7.56 (m,1H); 7.70 (m,3H)
$\delta(\text{C}^1)$	83.1	84.6
$\delta(\text{C}^3, \text{C}^4)$	83.0; 83.4	85.1; 85.6
$\delta(\text{C}^2, \text{C}^5)$	92.3; 92.3	94.1; 95.1
$\delta(\text{C}^{1'})$	166.8	166.6
$\delta(\text{C}^{3'})$	98.4	99.2
$\delta(\text{C}^{4'})$	148.1	147.6
$\delta(\text{C}^{5'}-\text{C}^{8'})$	123.1; 125.4; 130.8; 135.0	123.2; 125.6; 131.0; 135.1
$\delta(\text{C}^{9'})$	126.0	126.1
$\delta(\text{M}(\text{CO})_3)$	222.9	191.7

^a CDCl_3 -Lösung, 25°C; δ -Werte in ppm.

3.1. Darstellung der Chalkogenole **7a,b** und **8a,b**

In einem Schlenkrohr wurden 408 mg (2 mmol) $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (**1**) bzw. 205 mg (0.6 mmol) $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ (**2**) in 40 bzw. 20 ml THF gelöst. Nach dem Abkühlen auf -78°C wurde die äquivalente Menge n -Butyllithium (1.6 molare Hexanlösung, Fluka) zugegeben und 45 min gerührt. Die Lösung wurde dann mit der äquimolaren Menge des fein pulverisierten Chalkogens versetzt und—nach Entfernen der Kühlung—weitere 2 h gerührt. Die gelb bis hellrot gefärbte Lösung wurde bei Raumtemperatur zur Trockene gebracht und der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen. Die Etherlösung wurde mit 50 ml einer 1%-igen wässrigen, N_2 -gesättigten KOH-Lösung versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Abtrennen der wässrigen Phase, in der das Chalkogenolat $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{E}^-$ gelöst war, wurde durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure das Chalkogenol (**7a,b** bzw. **8a,b**) ausgefällt und mit 50 ml Ether extrahiert. Der Etherextrakt wurde über Na_2SO_4 filtriert und zur Trockene gebracht. Die Verbindungen **7a,b** wurden als Öle, **8a,b** als Feststoffe erhalten. **7a** und **7b** lassen sich aus Pentanlösung bei -78°C als grüne bzw. tief blaue Kristalle erhalten.

7a, grün, Schmp. ca. $9-10^\circ\text{C}$, Ausbeute 360 mg (76%), Molmasse 236 (massenspektrometrisch). $\text{C}_8\text{H}_5\text{MnO}_3\text{S}$ (236.12).

7b, tief blau, Schmp. ca. $7-8^\circ\text{C}$, Ausbeute 256 mg (45%), Molmasse 284 (massenspektrometrisch, bez. auf ^{80}Se). $\text{C}_8\text{H}_5\text{MnO}_3\text{Se}$ (283.02).

8a, elfenbeinfarben, Schmp. $48-49^\circ\text{C}$, Ausbeute 166 mg (74%), Molmasse 368 (massenspektrometrisch, bez. auf ^{187}Re). $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{ReS}$ (367.38).

8b, graugelb, Schmp. $47-48^\circ\text{C}$, Ausbeute 200 mg (79%), Molmasse 416 (massenspektrometrisch, bez. auf ^{80}Se und ^{187}Re). $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{ReSe}$ (414.28).

3.2. Darstellung des Tellurols **7c**

In 10 ml THF wurden 245 mg (0.37 mmol) $[(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{Te}]_2$ (**5c**) gelöst. Bei -78°C wurden 0.8 ml (0.8 mmol) LiHBEt_3 (1 molare Lösung in THF) zugegeben. Beim Aufwärmen auf RT schlug die tiefrote Farbe der Lösung nach orange um. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand in 20 ml Pentan aufgeschlämmt und die Suspension wieder auf Trockeneisttemperatur abgekühlt. Nach Zugabe von 152 mg (1.73 mmol; 250 μl , 54%ige Lösung in Et_2O) HBF_4 wurde die Reaktionslösung auf -20°C gebracht und das Lösungsmittel bei dieser Temperatur abgezogen. Das Tellurol **7c** ist nach Aussage des ^1H -NMR-Spektrums in dem schwarzbraunen Rückstand neben **1** und **5c** enthalten (vgl. Tab. 2).

3.3. Darstellung des Tellurols **8c**

167 mg (0.5 mmol) $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ (**2**) wurden nach der allgemeinen Vorschrift (s.o.) mit n -Butyllithium und Tellur umgesetzt. Nachdem die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht hatte, wurde wieder auf -30°C abgekühlt und ein durch konzentrierte HCl geführter Argonstrom in die Lösung eingeleitet; die gelbe Farbe der Lösung schlug dabei nach orange um. Anschließend wurde THF bei 0°C abgezogen. Der orangefarbene Rückstand enthält neben **2** und dem Ditellurid **6c** auch das Tellurol **8c** (vgl. Tab. 2). Der Mangankomplex **7c** konnte nach dieser Methode nicht erhalten werden.

3.4. Darstellung der Bis(chalkogeno)methane **9a-c** und **10a-c**

257 mg (1.26 mmol) **1** bzw. 141 mg (0.42 mmol) **2** wurden, wie oben beschrieben, bei -78°C mit n -Butyllithium und Chalkogen umgesetzt. Nach nochmaligem Abkühlen auf -78°C wurden 168 mg (0.63 mmol; 50.5 μl) bzw. 56.4 mg (0.21 mmol; 17 μl) Diiodmethan in 2 ml THF langsam zugetropft. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt, das Solvens abgezogen und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert.

3.5. Darstellung der Benzoessäurechalkogenolester **11a-c**

Zu einer THF-Lösung von **3a-c** (1.23 mmol) wurden bei Trockeneisttemperatur 172 mg (1.23 mmol; 142 μl) Benzoessäurechlorid in 5 ml THF zugetropft. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur gebracht, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mittels Säulenchromatographie aufgetrennt.

3.6. Darstellung der Terephthalsäurechalkogenolester **12a-c**

Eine THF-Lösung von 1.24 mmol Cymantrenylchalkogenolat (**3a-c**) wurde bei -78°C mit 125 mg (0.62

TABELLE 5. Charakterisierung und Reinigung der Verbindungen 9–12

Verbindung	Farbe	Schmp. (°C)	Ausbeute (%) (nicht optimiert)	Chromatographie an Kieselgel, Elution mit
9a	graugrün	86–87	28	Hexan/CH ₂ Cl ₂ (1/1)
9b	hellgelb	54–55	71	Hexan/CH ₂ Cl ₂ (1/1)
9c	hellgelb	81–82	84	Hexan/CH ₂ Cl ₂ (1/1)
10a	weiß	133–134	56	Hexan/CH ₂ Cl ₂ (1/2)
10b	weiß	113–114	75	Hexan/CH ₂ Cl ₂ (1/2)
10c	ocker	95–96	64	Hexan/CH ₂ Cl ₂ (1/2)
11a	graugrün	84–85	69	Hexan/Toluol (1/2)
11b	hellgelb	81–83	73	Hexan/CH ₂ Cl ₂ (2/1)
11c	gelb	67–68	43	Hexan/CH ₂ Cl ₂ (2/1)
12a	gelbgrün	183–184	52	Hexan/CH ₂ Cl ₂ (1/2)
12b	gelbgrün	172–173	67	Hexan/CH ₂ Cl ₂ (1/3)
12c	ocker	158–159	41	CH ₂ Cl ₂

mmol) Terephthalsäuredichlorid in 5 ml THF versetzt und wie oben angegeben aufgearbeitet.

3.7. Darstellung der Phthalide 13a und 14a

Es wurden THF-Lösungen von **3a–c** bzw. **4a–c** ausgehend von 250 mg (1.22 mmol) **1** bzw. 242 mg (0.72 mmol) **2** wie oben beschrieben dargestellt. Dann wurde bei –78°C ein halbes Äquivalent Phthalsäuredichlorid (0.61 mmol; 87.5 µl) bzw. (0.36 mmol; 52 µl) in 5 ml THF zugetropft. Während des Auftauens auf Raumtemperatur begann bei den Selen- und Telluransätzen bei etwa –60°C ein gelber Feststoff auszufallen, der später als Biphtalid identifiziert werden konnte (Schmp. 335–336°C; Lit. 20: 335°C); die außerdem gebildeten Dichalkogenide, [(CO)₃MC₅H₄E]₂ (**5b,c** bzw. **6b,c**), konnten mittels Säulenchromatographie abgetrennt werden. Die Reaktion der Schwefelderivate **5a** und **6a** führte dagegen ausschließlich zu den Phthaliden **13a** und **14a**. Bei der routinemäßigen Chromatographie wurde **13a** mit Toluol extrahiert und aus CH₂Cl₂/Pentan (1/3) kristallisiert; **14a** konnte mit CH₂Cl₂ eluiert werden und war nach dem Waschen mit Hexan frei von Verunreinigungen.

13a, hellgelb, Schmp. 146–147°C, Ausbeute 152 mg (42%), Molmasse 602 (massenspektrometrisch). C₂₄H₁₂Mn₂O₈S₂ (602.336).

14a, blaßgrau, Schmp. 184–186°C, Ausbeute 130 mg (45%), Molmasse 866 (massenspektrometrisch, bez. auf ¹⁸⁷Re). C₂₄H₁₂O₈Re₂S₂ (864.856).

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die kontinuierliche Förderung unserer Untersuchungen sehr dankbar.

Literatur

- 1 M. Herberhold und M. Biersack, *J. Organomet. Chem.*, **381** (1990) 379.
- 2 M. Herberhold und P. Leitner, *J. Organomet. Chem.*, **336** (1987) 153.
- 3 M. Herberhold, P. Leitner, C. Dörnhöfer und J. Ott-Lastic, *J. Organomet. Chem.*, **377** (1989) 281.
- 4 A. G. Osborne, R. E. Hollands, J. A. K. Howard und R. F. Bryan, *J. Organomet. Chem.*, **205** (1981) 395.
- 5 R. Broussier, A. Abdullah und B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, **332** (1987) 165.
- 6 M. Herberhold und P. Leitner, *J. Organomet. Chem.*, **411** (1991) 233.
- 7 H. Egger und A. Nikiforov, *Monatsh. Chem.*, **100** (1969) 1069.
- 8 K. Sünkel, persönliche Mitteilung, 1992.
- 9 H. Gysling, in S. Patai und Z. Rappoport (Hrsg.), *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Bd. 1., Wiley, Chichester, 1986, S. 650.
- 10 J. E. Drake und R. T. Hemmings, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 1879.
- 11 M. Bochmann, A. P. Coleman, K. J. Webb, M. B. Hursthouse und M. Mazid, *Angew. Chem.*, **103** (1991) 975; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30** (1991) 973.
- 12 M. Bochmann, K. Webb, M. Harman und M. B. Hursthouse, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 703; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29** (1990) 638.
- 13 M. Herberhold, C. Dörnhöfer, H. I. Hayen und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, **355** (1988) 325.
- 14 C. W. Bird und D. Y. Young, *Chem. Commun.*, (1969) 932.
- 15 K. G. Karnika de Silva, Z. Monsef-Mirzai und W. R. McWhinnie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 2143.
- 16 D. J. Gulliver, E. G. Hope, W. Levason, S. G. Murray, D. M. Potter und G. L. Marshall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1984) 429.
- 17 E. G. Hope, T. Kemmitt und W. Levason, *Organometallics*, **7** (1988) 78.
- 18 J. L. Piette und M. Renson, *Spectrochim. Acta, Part A*, **29** (1973) 285.
- 19 B. Kohne, K. Praefcke und R. Zeisberg, *J. Organomet. Chem.*, **175** (1979) 49.
- 20 L. Horner und K. Dickerhof, *Chem. Ber.*, **116** (1983) 1603.