

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON DIENYLMETALL-VERBINDUNGEN

XXVIII *. ÜBER KATIONEN DES TYPES $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{L}(\text{EMe}_2)]^+$ (E = S, Se, Te)

N. KUHN*, H. SCHUMANN und E. ZAUDER

Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg, Lotharstrasse 1, D-4100 Duisburg 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 17. Dezember 1986)

Summary

The chiral cations, $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{EMe}_2)\text{L}]^+$, are obtained both by reaction of $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{EMe}_2)_2]^+$ with the ligands (L) by heating, and by irradiation of the cations $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{EMe}_2]^+$ in the presence of L (E = S, Se, Te; L = PR_3 , AsR_3 , SbR_3). The inversion about the chalcogen atom is investigated by DNMR spectroscopy. Compounds of the type $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{TeMe}_2)\text{L}_2]^+$ are formed by irradiation of $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{TeMe}_2)]^+$ and the ligands ($\text{L}_2 = 2 \text{PR}_3$, R = CH_3 , OCH_3 , OC_6H_5 ; $\text{L}_2 = \text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$, R = C_6H_5 , $n = 1,2,3$). ^{77}Se and ^{125}Te NMR data vary according to the donor properties of the ligand L in the complexes.

Zusammenfassung

Die chiralen Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{EMe}_2)\text{L}]^+$ wurden sowohl durch thermische Umsetzung der Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{EMe}_2)_2]^+$ mit den Liganden L als auch durch Photolyse der Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{EMe}_2]^+$ in Gegenwart von L erhalten (E = S, Se, Te; L = PR_3 , AsR_3 , SbR_3). Die Inversion am Chalcogen-Atom wird mittels DNMR-Spektroskopie untersucht. Verbindungen des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{TeMe}_2)\text{L}_2]^+$ wurden durch Bestrahlung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{TeMe}_2]^+$ in Gegenwart der Liganden gebildet ($\text{L}_2 = 2 \text{PR}_3$, R = CH_3 , OCH_3 , OC_6H_5 ; $\text{L}_2 = \text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$, R = C_6H_5 , $n = 1,2,3$). ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Daten variieren in Abhängigkeit von den Donoreigenschaften der Liganden L in den Komplexen.

Einleitung

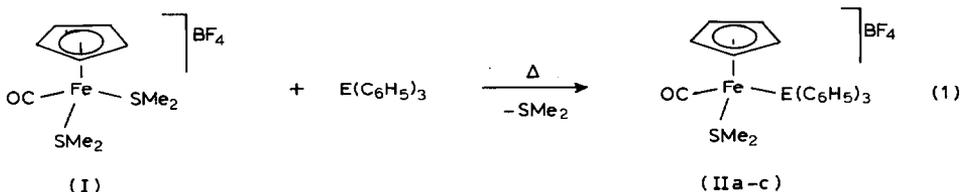
Koordinationsverbindungen von Thioethern und deren Selen- und Telluranalogen haben in den letzten Jahren steigendes Interesse gefunden [1]. Cyclopen-

* XXVII. Mitteilung s. Lit. 6.

tadienyleisen-Komplexe dieser Liganden waren bis vor kurzer Zeit nur in Form einiger Kationen des Typs $[C_5H_5Fe(CO)_2SR_2]^+$ bekannt [2]. Die Synthese der Kationen $[C_5H_5Fe(CO)(EMe_2)_2]^+$ ($E = S, Se, Te$) [3] und deren dynamisches Verhalten bezüglich der Inversion am Chalkogenatom [4] sowie das interessante Synthesepotential von Cyclopentadienyl-Thioetherkomplexen anderer Metalle [5,6] veranlassten uns zur Untersuchung der Substanzklasse $[C_5H_5Fe(CO)(SMe_2)L]^+$.

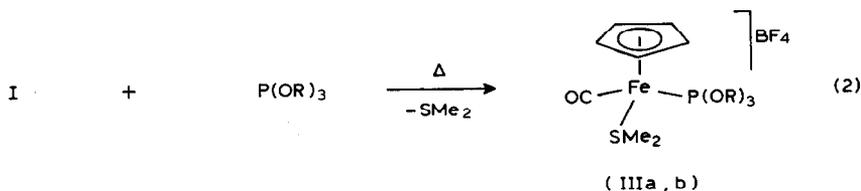
Ergebnisse

Wir haben kürzlich beschrieben, dass die Verdrängung eines Liganden EMe_2 in den Kationen $[C_5H_5Fe(CO)(EMe_2)_2]^+$ durch nucleophile Anionen X zu Neutral-komplexen des Typs $C_5H_5Fe(CO)(EMe_2)X$ führt [3]. Tatsächlich lässt sich das dieser Reaktion zugrundeliegende Prinzip auch auf die Synthese der Kationen $[C_5H_5Fe(CO)(EMe_2)L]^+$ übertragen. So liefert die Umsetzung von $[C_5H_5Fe(CO)(SMe_2)_2]BF_4$ (I) mit einem Äquivalent der Liganden $E(C_6H_5)_3$ ($E = P, As, Sb$) in siedendem Benzol bzw. Dichlorethan in guter Ausbeute die Komplexe $[C_5H_5Fe(CO)(SMe_2)(E(C_6H_5)_3)]BF_4$ (IIa-c, Gl. 1). In gleicher Weise werden die



($E = P$ (a), As (b), Sb (c))

Komplexe $[C_5H_5Fe(CO)(SMe_2)(P(OR)_3)]BF_4$ (IIIa, b, $R = CH_3, C_6H_5$, Gl. 2) erhalten, die gegenüber den Kationen II erheblich labiler sind.

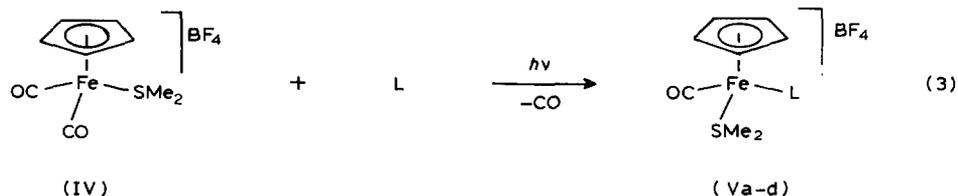


($R = CH_3$ (a), C_6H_5 (b))

Dieses Verfahren lässt sich zur Synthese zahlreicher weiterer Kationen des Typs $[C_5H_5Fe(CO)(SMe_2)L]^+$ anwenden (z.B. $L = PMe_3, SeMe_2, TeMe_2$), liefert jedoch in diesen Fällen gegenüber der nachfolgend beschriebenen photochemischen Substitution von CO in $[C_5H_5Fe(CO)_2SMe_2]^+$ weniger befriedigende Resultate.

Erwärmt man eine ca. 10%ige Lösung von I in CD_3CN , so lässt sich das Kation $[C_5H_5Fe(CO)(SMe_2)(CD_3CN)]^+$ 1H -NMR-spektroskopisch nachweisen ($\delta(C_5H_5)$ 4.87, $\delta(CH_3)$ 2.15 ppm); die Verbindung zersetzt sich jedoch beim Versuch der Isolierung. Weiteres Erwärmen führt zur Bildung des Kations $[C_5H_5Fe(CO)(CD_3CN)_2]^+$ ($\delta(C_5H_5)$ 4.90 ppm; zur Synthese von $[C_5H_5Fe(CO)(CH_3CN)_2]^+$ vgl. [7]).

Eine zweite Synthesemöglichkeit eröffnet sich in der photochemisch induzierten Substitution von CO in kationischen Dicarbonylkomplexen. Die Kationen $[C_5H_5Fe(CO)(SMe_2)L]^+$ (Va-d) werden durch Umsetzung von $[C_5H_5Fe(CO)_2SMe_2]BF_4$ (IV) mit den Liganden $SeMe_2$, $TeMe_2$, PMe_3 und $P(NMe_2)_3$ erhalten. (Gl. 3). Auf gleichem Wege sind auch die Verbindungen II zugänglich, jedoch bietet das in Gl. 1 genannte Verfahren hier präparative Vorteile.



(L = $SeMe_2$ (a), $TeMe_2$ (b), PMe_3 (c), $P(NMe_2)_3$ (d))

Die Kationen V sind prinzipiell auch durch photochemische Umsetzung von $[C_5H_5Fe(CO)_2L]^+$ mit SMe_2 zugänglich. Die NMR-spektroskopische Kontrolle der Reaktion gem. Gl. 3 zeigt tatsächlich die Gegenwart der genannten Kationen im Falle von L = PMe_3 und $P(NMe_2)_3$, so dass hier primär vor der CO-Abspaltung ein Austausch der Sulfan-Gruppe gegen die Phosphan-Liganden zumindest teilweise erfolgt; der Einsatz von IV anstelle der Kationen $[C_5H_5Fe(CO)_2L]^+$ erbringt jedoch bessere Resultate. Der gem. Gl. 3 erhaltene Komplex $[C_5H_5Fe(CO)(SMe_2)(P(t-Bu)_3)]BF_4$ wurde nicht analysenrein erhalten (1H -NMR: $\delta(C_5H_5)$ 4.97, $\delta(CH_3)$ 2.32, $\delta(C(CH_3)_3)$ 1.52 (d) ppm, J 10.8 Hz).

Frühere Versuche hatten ergeben, dass die Stabilität der Bindung Fe-E in den Kationen $[C_5H_5Fe(CO)_2EMe_2]^+$ und $[C_5H_5Fe(CO)(EMe_2)_2]^+$ in der Reihe E = S < Se < Te steigt [3]. Dementsprechend ist zur Synthese von Kationen $[C_5H_5Fe(CO)(EMe_2)L]^+$ (E = Se, Te) die photochemische CO-Eliminierung gem. Gl. 3 der thermischen Umsetzung der Monocarbonyl-Kationen vorzuziehen.

Tatsächlich gelingt die Darstellung der Kationen VII und IX ausgehend von den Dicarbonylkomplexen VI und VIII auf photochemischem Wege problemlos und in guten Ausbeuten (Gl. 4,5). Die Problematik eines der photochemischen Substitution von CO vorgeschalteten Austausches von EMe_2 gegen L stellt sich auch hier. Im Falle von IX konnte ein solcher Prozess jedoch noch für L = PMe_3 beobachtet werden, was die vergleichsweise hohe Stabilität der Eisen-Tellur-Bindung dokumentiert.

Carbonylfreie Cyclopentadienyleisen-Kationen $[C_5H_5FeL_3]^+$ erfordern zur Stabilisierung die Gegenwart starker Donorliganden EMe_3 (E = P, As, Sb) oder $P(OR)_3$ [8,9] bzw. die Nutzung des stabilisierenden Chelat-Effekts [10]. Die Existenz von $[C_5H_5Fe(CH_3CN)_3]^+$ konnte durch Abfangreaktionen glaubhaft gemacht werden [11,12], eine Isolierung ist jedoch nur bei Verwendung des stabilisierenden Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden gelungen [13].

Wir hatten gezeigt, dass in der Reihe der Liganden EMe_2 dem Dimethyltellur die stärkste Donorkapazität zukommt, die es in dieser Hinsicht in die Nähe der Trialkylphosphane rückt [3]. Während die Synthese von $[C_5H_5Fe(TeMe_2)_3]^+$ bislang – möglicherweise bedingt durch die starke Abstossung der freien Elektronenpaare in den koordinierten $TeMe_2$ -Liganden – nicht gelungen ist, lassen sich in VIII (nicht jedoch in VI) beide Carbonylgruppen photochemisch durch P-Donorliganden

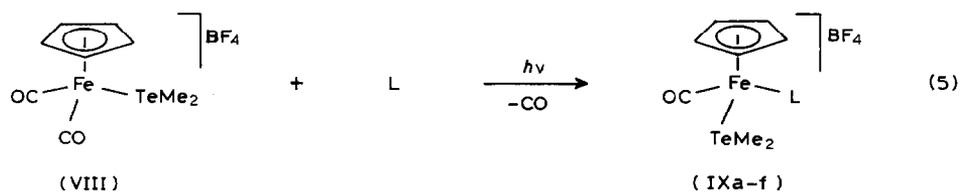
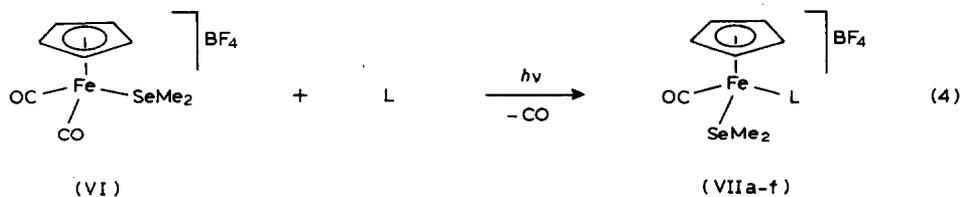
(Fortsetzung s. S. 22)

TABELLE 1
EXPERIMENTELLE UND ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE II-XI

Komplex	Farbe	Synthese Verfahren	Ausbeute (%)	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
				C ^a	H ^a	Fe ^b
[CpFe(CO)(SMe ₂)(PPh ₃)]BF ₄	(IIa) orangeroth	A	72	55.65 (55.75)	4.75 (4.68)	9.90 (9.97)
[CpFe(CO)(SMe ₂)(AsPh ₃)]BF ₄	(IIb) braunrot	A	64	51.50 (51.69)	4.30 (4.34)	9.35 (9.24)
[CpFe(CO)(SMe ₂)(SbPh ₃)]BF ₄	(IIc) rotbraun	A	54	48.05 (47.97)	4.10 (4.03)	8.48 (8.58)
[CpFe(CO)(SMe ₂)(P(OMe) ₃)]BF ₄	(IIIa) bei RT braun- rotes Öl	A	80	-	-	13.00 (13.24)
[CpFe(CO)(SMe ₂)(P(OPh) ₃)]BF ₄	(IIIb) bei RT braun- rotes Öl	A	57	-	-	9.01 (9.18)
[CpFe(CO)(SMe ₂)(SeMe ₂)]BF ₄	(Va) braun	B	85	29.40 (29.52)	4.20 (4.21)	13.60 (13.72)
[CpFe(CO)(SMe ₂)(TeMe ₂)]BF ₄	(Vb) braun	B	70	26.30 (26.37)	3.70 (3.76)	12.15 (12.26)
[CpFe(CO)(SMe ₂)(PMe ₃)]BF ₄	(Vc) gelbroth	B	87	35.25 (35.33)	5.35 (5.39)	14.80 (14.93)
[CpFe(CO)(SMe ₂)(P(NMe ₂) ₃)]BF ₄	(Vd) dkkrot	B	74	36.30 (36.47)	6.20 (6.34)	12.26 (12.11)
[CpFe(CO)(SeMe ₂)(PMe ₃)]BF ₄	(VIIa) braungelb	B	84	31.55 (31.39)	4.90 (4.79)	13.50 (13.27)
[CpFe(CO)(SeMe ₂)(P(NMe ₂) ₃)]BF ₄	(VIIb) dkkrot	B	63	32.96 (33.10)	5.70 (5.75)	10.87 (10.99)
[CpFe(CO)(SeMe ₂)(PPh ₃)]BF ₄	(VIIc) hellroth	B	95	51.30 (51.44)	4.30 (4.32)	9.04 (9.20)

[CpFe(CO)(SeMe ₂)(AsPh ₃)]BF ₄	(VIIId)	braunrot	B	83	47.85 (47.97)	4.00 (4.03)	8.51 (8.58)
[CpFe(CO)(SeMe ₂)(SbPh ₃)]BF ₄	(VIIe)	rotbraun	B	71	44.50 (44.75)	3.70 (3.76)	7.93 (8.00)
[CpFe(CO)(SeMe ₂)(TeMe ₂)]BF ₄	(VIIIf)	dklbraun	B	75	23.81 (23.90)	3.35 (3.42)	11.00 (11.11)
[CpFe(CO)(TeMe ₂)(PMe ₃)]BF ₄	(IXa)	orange gelb	B	75	28.02 (28.14)	4.10 (4.29)	11.71 (11.89)
[CpFe(CO)(TeMe ₂)(P(NMe ₂) ₃)]BF ₄	(IXb)	dklrot	B	40	30.40 (30.21)	5.20 (5.25)	10.17 (10.03)
[CpFe(CO)(TeMe ₂)(PPh ₃)]BF ₄	(IXc)	rotgelb	B	83	47.50 (47.62)	3.90 (4.00)	8.50 (8.52)
[CpFe(CO)(TeMe ₂)(AsPh ₃)]BF ₄	(IXd)	rotbraun	B	57	44.40 (44.63)	3.61 (3.75)	7.90 (7.98)
[CpFe(CO)(TeMe ₂)(SbPh ₃)]BF ₄	(IXe)	braunrot	B	53	41.95 (41.83)	3.40 (3.51)	7.50 (7.48)
[CpFe(TeMe ₂)(PMe ₃) ₂]]BF ₄	(Xa)	gelb	B	— ^c	—	—	—
[CpFe(TeMe ₂)(P(OMe) ₃) ₂]]BF ₄	(Xb)	gelb	B	87	29.40 (29.62)	5.49 (5.51)	10.55 (10.63)
[CpFe(TeMe ₂)(P(OPh) ₃) ₂]]BF ₄	(Xc)	rotgelb	B	85	57.10 (75.42)	4.51 (4.56)	6.31 (6.23)
[CpFe(TeMe ₂)(Ph ₂ PCH ₂ PPh ₂)]BF ₄	(XIa)	gelbbraun	B	88	51.38 (51.23)	4.50 (4.40)	7.41 (7.47)
[CpFe(TeMe ₂)(Ph ₂ PC ₂ H ₄ PPh ₂)]BF ₄	(XIb)	orange gelb	B	89	51.91 (51.86)	4.79 (4.58)	7.11 (7.33)
[CpFe(TeMe ₂)(Ph ₂ PC ₃ H ₆ PPh ₂)]BF ₄	(XIc)	ziegelrot	B	70	52.41 (52.47)	4.79 (4.75)	7.11 (7.20)

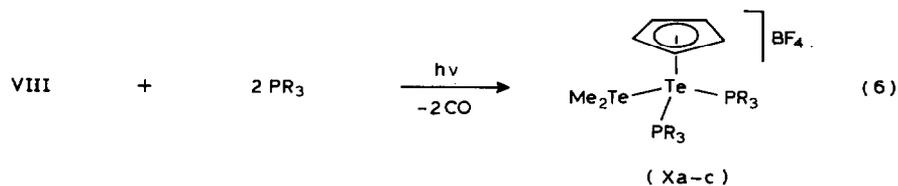
^a Durchgeföhrt im Mikroanalytischen Labor Dornis & Kolbe, Mülheim/Ruhr. ^b Nach Aufschluss mit HNO₃/H₂SO₄ mittels AAS (Perkin-Elmer-Absorptions-spektrometer 300) bestimmt. ^c Wurde nicht analysenrein erhalten.



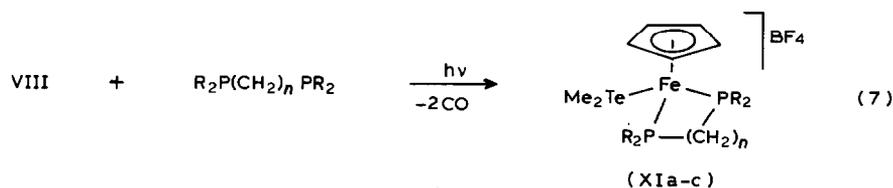
(L = PMe₃ (a) , P(NMe₂)₃ (b) , P(C₆H₅)₃ (c) , As(C₆H₅)₃ (d) , Sb(C₆H₅)₃ (e) , TeMe₂ (f))

austauschen (Gl. 6,7). Von den hierbei resultierenden Komplexen konnte Xc nicht analysenrein erhalten werden.

Physikalische und analytische Daten der hier erstmals beschriebenen Komplexe sind in Tabelle 1 aufgeführt; spektroskopische Daten finden sich in den Tabellen 2 und 3.



(R = CH₃ (a) , OCH₃ (b) , OC₆H₅(c))



(R = C₆H₅ ; n = 1(a) , 2(b) , 3(c))

TABELLE 2

NMR-DATEN DER KOMPLEXE II–XI (δ in ppm; J in Hz)

Komplex	¹ H-NMR ^a		⁷⁷ Se-NMR ^b		¹²⁵ Te-NMR ^b		
	C ₅ H ₅		Ligand		δ	$J(\text{PSe})$	
	δ	$J(\text{PH})$	δ	$J(\text{PH})$			δ
IIa	5.13(s;br)		SCH ₃ : 2.24 C ₆ H ₅ : 7.44–7.57(m;br)				
IIb	5.32		SCH ₃ : 2.31 C ₆ H ₅ : 7.45–7.61(m)				
IIc	5.46		SCH ₃ : 2.39 C ₆ H ₅ : 7.46				
IIIa	5.25		SCH ₃ : 2.38 POCH ₃ : 3.90(d)	11.0			
IIIb	5.00		SCH ₃ : 2.43 POC ₆ H ₅ : 7.15–7.38(m;br)				
Va	5.28		SCH ₃ : 2.55 SeCH ₃ : 2.29				
Vb	5.25		SCH ₃ : 2.47 TeCH ₃ : 2.14/2.26			273.0 ^c	
Vc	4.95(d) ^c	1.8	SCH ₃ : 2.35 ^c PCH ₃ : 1.60(d) ^c	8.0			
Vd	5.28	1.5	SCH ₃ : 2.43 PNCH ₃ : 2.69(d)	9.0			
VIIa	4.90(d)	1.7	SeCH ₃ : 2.29 PCH ₃ : 1.61(d)	10.2	93.63(d)	42	
VIIb	5.24(d)	1.1	SeCH ₃ : 2.37/2.47 PNCH ₃ : 2.71(d)	9.0	99.76(d)	22	
VIIc	5.13(d)	1.4	SeCH ₃ : 2.22/2.25 C ₆ H ₅ : 7.60(m)		86.03(d)	40	
VIIId	5.13		SeCH ₃ : 2.10/2.19 C ₆ H ₅ : 7.45–7.55(m;br)		69.66		
VIIe	5.15		SeCH ₃ : 2.25/2.27 C ₆ H ₅ : 7.58		63.60		
VIII f	4.91 ^c		SeCH ₃ : 2.30 ^c TeCH ₃ : 2.06/2.17 ^c		84.11	272.9	
IXa	4.98(d) ^d	1.8	TeCH ₃ : 2.20/2.23 ^d PCH ₃ : 1.65(d) ^d	9.9		309.6(d)	106
IXb	5.09 ^d		TeCH ₃ : 2.16/2.28 ^d PNCH ₃ : 2.68(d) ^d	9.2		328.0(d)	57
IXc	4.91 ^d		TeCH ₃ : 1.77/2.18 ^d C ₆ H ₅ : 7.37–7.58(m) ^d			308.2(d)	103
IXd	5.01 ^d		TeCH ₃ : 1.77/2.18 ^d C ₆ H ₅ : 7.54(m) ^d			281.8	
IXe	5.13 ^d		TeCH ₃ : 1.75/2.19 ^d C ₆ H ₅ : 7.54(s;br) ^d			272.4	
Xa	5.10(t)	1.6	TeCH ₃ : 1.77 PMe ₃ : 1.43(m)			402.1(t)	15.5
Xb	4.73		TeCH ₃ : 2.07 POCH ₃ : 3.80(d)	10.4		358.3(br)	
Xc	4.78		TeCH ₃ : 2.09 POC ₆ H ₅ : 7.08–7.54(m)			324.9(t)	40
XIa	4.77		TeCH ₃ : 1.77 CH ₂ : 2.78(m) C ₆ H ₅ : 7.43–7.63(m)				

fortgesetzt

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Komplex	¹ H-NMR ^a		Ligand		⁷⁷ Se-NMR ^b		¹²⁵ Te-NMR ^b	
	C ₅ H ₅							
	δ	J(PH)	δ	J(PH)	δ	J(PSe)	δ	J(PTe)
XIb	4.70(s;br) ^d		TeCH ₃ : 1.21 ^d C ₂ H ₄ : 2.55/2.82(br) ^d C ₆ H ₅ : 7.52–7.76 ^d				373.9(d)	120
XIc	4.56(s;br) ^d		TeCH ₃ : 1.54 ^d CH ₂ : 2.26(br) ^d PCH ₂ : 2.89(br) ^d C ₆ H ₅ : 7.44–7.70(m) ^d				374.0(t)	100

^a Bruker WH 270 (270 MHz). ^b Bruker WM 300 (⁷⁷Se: 57.24 MHz; ¹²⁵Te: 94.66 MHz). Verwendete Lösungsmittel: Aceton-*d*₆; ^c CD₂Cl₂; ^d CD₃NO₂. Verwendete Abkürzungen: s Singulett; d Dublett; t Triplett; m Multipllett; br breit.

Die Liganden EMe₂ bilden in koordiniertem Zustand prochirale Gruppen, wodurch die Beobachtung des Inversionsvorganges am Chalkogenatom E bei Vorliegen einer geeigneten Symmetrie des gesamten Moleküls bzw. Ions [14] durch Anwendung der DNMR-Spektroskopie möglich wird [15]. Allgemein wird ein Anstieg der Inversionsenergie beim Übergang von schwefelhaltigen Liganden zu seinen schwereren Analogon festgestellt, den wir auch für die Kationen [C₅H₅Fe(CO)(EMe₂)₂] (E = S, Se, Te) beobachtet haben [4]. Die durch Vergleich von ¹³C-NMR-Daten und Δ*G*^{*} sichtbare Korrelation veranlasste uns zu einer Überprüfung des dort diskutierten Zusammenhangs zwischen der Elektronendichte am metallischen Zentrum und der Inversionsenergie. Wir fanden hierbei für die tellurhaltigen Verbindungen Koaleszenztemperaturen oberhalb des Messbereichs (> 100 °C). Die für die schwefel- und selenhaltigen Komplexe nach der Eyring-Gleichung ermittelten Energiewerte der vorstehend erwähnten Verbindungen (Tab. 4) zeigen Schwankungen im Bereich der Fehlergrenze; die zur Abschätzung der relativen Elektronendichte am Komplexzentrum denkbaren Daten der Schwingungsspektroskopie (IR ν(CO), Tab. 4) und Kernresonanz (¹H-NMR δ(C₅H₅), ECH₃; ¹³C-NMR δ(C₅H₅), CO, ECH₃, Tabelle 2 und 3) zeigen anders als in den Kationen [C₅H₅Fe(CO)₂EMe₂]⁺ und [C₅H₅Fe(CO)(EMe₂)₂]⁺ [3] kein übereinstimmendes Bild. Es bleibt festzuhalten, dass die Variation der Neutralliganden L in den Kationen [C₅H₅Fe(CO)(EMe₂)L]⁺ (E = S, Se) keinen erheblichen Einfluss auf die Inversionsbarriere des Chalkogenatoms ausübt.

⁷⁷Se- und ¹²⁵Te-NMR-Daten sind in den letzten Jahren verstärkt zur Charakterisierung von Selen- und Tellurverbindungen herangezogen worden [16,17] Angaben über Koordinationsverbindungen von Selenoethern sind bislang nicht bekannt geworden. Wir fanden nun, dass die Verschiebungen δ(⁷⁷Se) in den selenhaltigen Komplexen [C₅H₅Fe(CO)(SeMe₂)L]⁺ (Tab. 2) entsprechend der zu erwartenden (σ + π)-Ligandeneigenschaft von L angeordnet sind derart, dass der stärkste Akzeptor CO die geringste Entschirmung am Selenatom bewirkt: CO < SbR₃ < AsR₃ < SeMe₂ < TeMe₂ < PR₃ < PMe₃ < P(NMe₂)₃ (R = C₆H₅; δ(⁷⁷Se) [C₅H₅-Fe(CO)₂SeMe₂]⁺ 62.82, [C₅H₅Fe(CO)(SeMe₂)₂]⁺ 79.89 ppm).

Da ¹H- und ¹³C-NMR-Daten diese Abfolge nicht lückenlos zeigen und ihre Verschiebungswerte offenkundig durch weitere Parameter überlagert werden,

TABELLE 3
NMR-DATEN DER KOMPLEXE II–XI (δ in ppm; J in Hz)

Komplex	¹³ C-NMR ^a			Ligand		³¹ P-NMR ^b δ
	C ₅ H ₅	CO				
	δ	δ	$J(\text{PC})$	δ	$J(\text{PC})$	
IIa	86.13	217.69(d)	28.1	SCH ₃ : 29.67 C(1): 133.19(d) <i>o</i> -C: 133.94(d) <i>m</i> -C: 130.10(d) <i>p</i> -C: 132.25	46.2 10.1 8.4	63.2 ^d
IIb	83.25	216.29		SCH ₃ : 27.29 C(1): 133.08 <i>o</i> -C: 132.85 <i>m</i> -C: 130.11 <i>p</i> -C: 131.62		
IIc	82.69	216.52		SCH ₃ : 28.01 C(1): 129.94 <i>o</i> -C: 136.10 <i>m</i> -C: 130.89 <i>p</i> -C: 132.07		
Va	83.02	216.44		SCH ₃ : 27.17 SeCH ₃ : 14.17		
Vb	82.75	217.79		SCH ₃ : 27.85 TeCH ₃ : -9.24/-11.60		
Vc	84.76	217.03(d)	30.8	SCH ₃ : 29.27 PCH ₃ : 18.66(d)	32.6	35.6 ^c
Vd	84.05	218.18(d)	39.0	SCH ₃ : 28.05 PNCH ₃ : 38.66(d)	3.5	157.5
VIIa ^c	84.30	216.8		SeCH ₃ : 15.69 PCH ₃ : 19.29(d)	32.1	32.2
VIIb	84.34	219.63(d)	38.8	SeCH ₃ : 15.16 PNCH ₃ : 38.82(d)	4.0	160.7
VIIc	85.68	217.80(d)	28.0	SeCH ₃ : 14.79/17.45 C(1): 134.04(d) <i>o</i> -C: 134.00(d) <i>m</i> -C: 130.10(d) <i>p</i> -C: 132.21(d)	32.7 9.6 10.2 1.9	66.1
VIIId	83.69	217.54		SeCH ₃ : 15.10/17.22 C(1): 134.26 <i>o</i> -C: 133.52 <i>m</i> -C: 130.56 <i>p</i> -C: 131.95		
VIIe ^c	81.36	216.03		SeCH ₃ : 17.02/17.18 C(1): 129.24 <i>o</i> -C: 135.40 <i>m</i> -C: 130.57 <i>p</i> -C: 131.78		
VIII	82.34	218.12		SeCH ₃ : 16.26/16.70 TeCH ₃ : -9.29/-11.02		
IXa	83.80	217.16(d)	33.0	TeCH ₃ : -8.71/-8.89 PCH ₃ : 20.69(d)	32.4	34.0
IXb	83.67	220.17(d)	37.0	TeCH ₃ : -7.69(d) -9.05 PNCH: 39.09(d)	3.6 3.5	165.4

fortgesetzt

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Komplex	¹³ C-NMR ^a			Ligand		³¹ P-NMR ^b δ
	C ₃ H ₅	CO				
	δ	δ	J(PC)	δ	J(PC)	
IXc	85.00	218.00(d)	26.7	TeCH ₃ : -7.94/-8.87 C(1): 134.57(d) o-C: 133.99(d) m-C: 130.00(d) p-C: 132.06	46.0 8.8 9.9	73.2
IXd	83.25	217.87		TeCH ₃ : -8.40/-9.25 C(1): 135.64 o-C: 133.60 m-C: 130.62 p-C: 132.00		
IXe	81.74	216.91		TeCH ₃ : -7.55/-9.85 C(1): 130.72 o-C: 136.01 m-C: 130.85 p-C: 132.02		
Xa	-			-		33.2
Xb	-			-		38.9
Xc	80.66			TeCH ₃ : -7.94 C(1): 152.60(t) o-C: 121.92 m-C: 130.95 p-C: 126.27	6.7	
XIa	-			-		38.9
XIb ^d	78.97			TeCH ₃ : -10.34 C ₂ H ₄ : 29.05(t) C(1): 137.64(m;br) o-C: 131.93(d) m-C: 130.41(d) p-C: 133.29	19.4 17.0 14.1	96.8
XIc ^d	79.86			TeCH ₃ : -10.25 CH ₂ : 20.88 PCH ₂ : 28.35(t) C(1): 139.83(t) 140.65(t) o-C: 132.61(t) 133.76(t) m-C: 129.76(t) 130.33(t) p-C: 131.55/131.73	14.2 35.6 30.8 4.2 4.7 4.8 4.2	51.7

^a Bruker WM 300 (75.5 MHz). ^b Bruker WP 80 WG (32 MHz). Verwendete Lösungsmittel: Aceton-*d*₆; ^c CD₂Cl₂; ^d CD₃NO₂. Verwendete Abkürzungen: d Dublett; t Triplett; m Multipllett; br breit.

erscheint uns eine weitergehende Untersuchung von ⁷⁷Se-NMR-Verschiebungen von Metallkomplexen selenhaltiger Liganden bezüglich ihrer Aussagekraft als Sonden zur Betrachtung von Bindungsverhältnissen lohnenswert. Arbeiten von McFarlane et al. demonstrieren eine Parallele der ⁷⁷Se- und ¹²⁵Te-NMR-Verschiebungen analoger Verbindungen, wobei sich die Tellur-Kernresonanz als die empfindlichere Methode erweist [18]. Tatsächlich fanden Gysling et al. für die Isomeren des Komplexes Pt(TeR₂)Cl₂ (R = CH₂CH₂C₆H₅) eine Verschiebungsdifferenz von ca.

45 ppm [19]. Die von uns vermessenen Tellurkomplexe (Tab. 2) zeigen eine Bandbreite für $\delta(^{125}\text{Te})$ von ca. 130 ppm, wobei ebenfalls Liganden mit starkem Donorcharakter eine starke Tieffeldverschiebung bewirken. Für die Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{TeMe}_2)\text{LL}']^+$ ergibt sich in Abhängigkeit von LL' folgende Reihe: $(\text{CO})_2 < \text{SbR}_3$, $\text{CO} < \text{SMe}_2$, $\text{CO} < \text{AsR}_3$, $\text{CO} < \text{PR}_3$, $\text{CO} < \text{PMe}_3$, $\text{CO} < (\text{PR}_3)_2 < (\text{P}(\text{OMe})_3)_2 < \text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PR}_2 < (\text{PMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\delta(^{125}\text{Te})$ $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{TeMe}_2]^+$ 252.5, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{TeMe}_2)_2]^+$ 229 ppm).

Ein Vergleich der Abfolge bei den Carbonylverbindungen mit den entsprechenden Selenkomplexen zeigt, dass in der Reihe der Tellurverbindungen die Liganden $\text{L} = \text{SeMe}_2$ und TeMe_2 durch zu hohe Abschirmung aus dem Rahmen fallen.

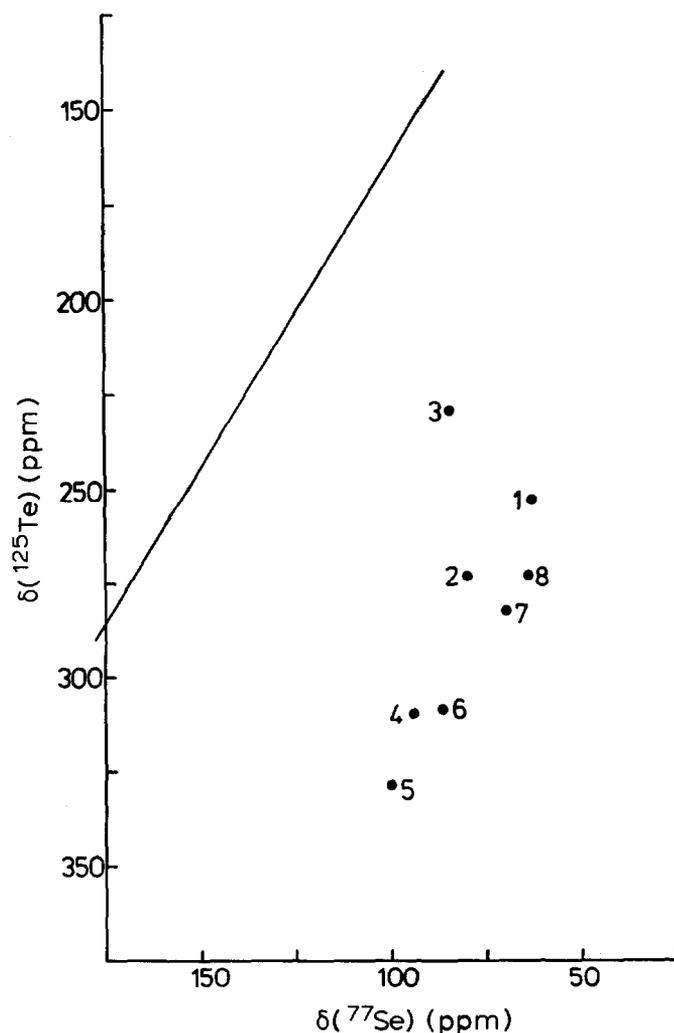


Fig. 1. ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Verschiebungen der Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{EMe}_2)\text{L}]^+$; ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$; $\text{L} = \text{CO}$ (1), SeMe_2 (2), TeMe_2 (3), PMe_3 (4), $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ (5), PR_3 (6), AsR_3 (7), SbR_3 (8); $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Die eingezeichnete Gerade entspricht dem in Lit. 18 dokumentierten Zusammenhang zwischen ^{77}Se - und ^{125}Te -NMR-Verschiebungen.

TABELLE 4

¹H-DNMR- UND IR-DATEN DER KOMPLEXE II-IX ^{a,b,c}

Komplex ^d	T _c (K)	k _c ^e (s ⁻¹)	ΔG [‡] (kJ mol ⁻¹)	ν(CO) ^f (cm ⁻¹)
IIa	273	362	53.8	1973
IIb	268	187.6	53.7	1973
IIc	258	69.6	52.0	1971
Va	258	33.3	55.3	1969
Vb	260	53	54.8	1962
Vc	245	24	51.9	1967
Vd	253	57.7	53	1960
VIIa	290	11.3	65.1	1959
VIIb	338	66.1	71.3	1955
VIIc	302	25.5	65.6	1965
VIIId	– ^g	257.5	–	1966
VIIe	323	3.1	76.2	1965
VIIIf	258	8.0	98.4	1958
IXa	– ^g	29.2	–	1954
IXb	– ^g	68.4	–	1951
IXc	– ^g	257.5	–	1956
IXd	– ^g	257.5	–	1956
IXe	– ^g	277.5	–	1954

^a Bruker WM 300 (300 MHz). ^b Perkin-Elmer 937. ^c Lösungsmittel gemäss Tabelle 2. ^d IIa–Vd Koaleszenz der SME₂-Gruppen; VIIa–VIIIf Koaleszenz der SeMe₂-Gruppen; IXa–IXe Koaleszenz der TeMe₂-Gruppen. ^e Berechnet nach der Eyring-Gleichung. ^f Vermessen als CH₂Cl₂-Film zwischen KBr-Platten. ^g Koaleszenztemperatur oberhalb der Messbereichsgrenze von 345 K.

Möglicherweise beeinflusst die Abstossung der nicht bindenden Elektronenpaare von TeMe₂ und L die ¹²⁵Te-NMR-Verschiebung. Die graphische Darstellung der Daten δ(⁷⁷Se) und δ(¹²⁵Te) analoger Kationen [C₅H₅Fe(CO)(EMe₂)L]⁺ (E = Se, Te) ergibt über den bereits angesprochenen Wechsel der Abfolge von L hinaus ein überraschendes Bild (Fig. 1): Die Werte entsprechen nicht dem von McFarlane ermittelten linearen Zusammenhang, sondern sind bezüglich δ(¹²⁵Te) um mehr als 150 ppm zu tieferem Feld verschoben.

Wir schliessen hieraus auf eine markante Änderung der Bindungsverhältnisse beim Übergang von den selen- zu den tellurhaltigen Kationen. Dieser Sachverhalt sowie die Interpretation der Kopplungskonstanten ²J(⁷⁷Se³¹P) und ²J(¹²⁵Te³¹P) sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. Die Verbindungen [C₅H₅Fe(CO)₂EMe₂]BF₄, [C₅H₅Fe(CO)(EMe₂)₂]BF₄ [3] und EMe₂ [20] wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

Zur Synthese der in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen wurden folgende Verfahren verwendet:

Methode A: 3 mmol [C₅H₅Fe(CO)(SMe₂)₂]BF₄ (I) werden mit 3 mmol des Liganden in 20 ml des Lösungsmittels zum Sieden erhitzt. Anschliessend wird das Filtrat zur Trockene eingengt und der Rückstand aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert. Rückflussdauer im angeg. Lösungsmittel: IIa (Benzol 4 h), IIb, c und IIIa, b (Dichlorethan 0.5–1 h).

Methode B: 3 mmol $[C_5H_5Fe(CO)_2EMe_2]BF_4$ werden in 10 ml Methylenchlorid mit der stöchiometrischen Menge des Liganden 12 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Nach Filtrieren und Einengen der Lösung wird der verbliebene Rückstand aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert. Für folgende Verbindungen wurde ein von der Stöchiometrie abweichendes Mengenverhältnis von Ausgangskomplex/Ligand gewählt: Vc (1/2), VIIa (3/4), VIId (1/2), VIIc (1/2), IXc (2/3), IXd (2/3), IVe (2/3), Xc (1/3).

Dank

Die vorstehend beschriebenen Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der Studienstiftung des Deutschen Volkes (H.S.) unterstützt. Wir danken der Fa. Hoechst AG, Werk Knapsack (Dr. Klose) für eine Chemikalienspende, dem Max-Planck-Institut für Strahlenchemie (Dipl. -Ing. W. Riemer, J. Bitter, Frl. U. Hans, Fr. B. Slykers) für hilfreiche Messungen sowie Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

Literatur

- 1 S.G. Murray und F.R. Hartley, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 365; H.J. Gysling, *Coord. Chem. Rev.*, 42 (1982) 133.
- 2 Gmelin Handbuch der Anorg. Chemie, Organoeisen Compounds B12, Springer Verlag, Heidelberg, 1984.
- 3 N. Kuhn und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 55.
- 4 N. Kuhn und H. Schumann, *Inorg. Chim. Acta*, 116 (1986) L11.
- 5 N. Kuhn und M. Winter, *Chem.-Ztg.*, 107 (1983) 73; N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) C16; N. Kuhn, N. Heuser und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, 267 (1984) 221.
- 6 N. Kuhn, H. Brüggemann, M. Winter und V.M. de Bellis, *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) 391.
- 7 D. Catheline und D. Astruc, *J. Organomet. Chem.*, 248 (1983) C9.
- 8 P.M. Treichel und D.A. Komar, *J. Organomet. Chem.*, 206 (1981) 77; T.P. Gill und K.R. Mann, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 65; M.L.H. Green und R.N. Whiteley, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1943; W. Kläui und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 54 (1973) 331.
- 9 H. Schumann, *Chem.-Ztg.*, 110 (1986) 121.
- 10 R.B. King, L.W. Houk und K.H. Pannell, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1042; S.C. Tripathi, S.C. Srivastava und V.N. Pandey, *Trans. Met. Chem.*, 1 (1976) 266; D. Sellmann und E. Kleinschmidt, *J. Organomet. Chem.*, 140 (1977) 211.
- 11 D. Catheline und D. Astruc, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 417.
- 12 T.P. Gill und K.R. Mann, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3007.
- 13 D. Catheline und D. Astruc, *Organometallics*, 3 (1984) 1094.
- 14 W.B. Jennings, *Chem. Rev.*, 75 (1975) 307.
- 15 E.W. Abel, S.K. Bhargava und K.G. Orrell, *Progr. Inorg. Chem.*, 32 (1984) 1.
- 16 S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Wiley Interscience, New York, 1986.
- 17 R.K. Harris und B.E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, 1978.
- 18 H.C.E. McFarlane und W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2416.
- 19 H.J. Gysling, N. Zumbulyadis und J.A. Robertson, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) C41.
- 20 N. Kuhn, P. Faupel und E. Zauder, *J. Organomet. Chem.*, 302 (1986) C4.