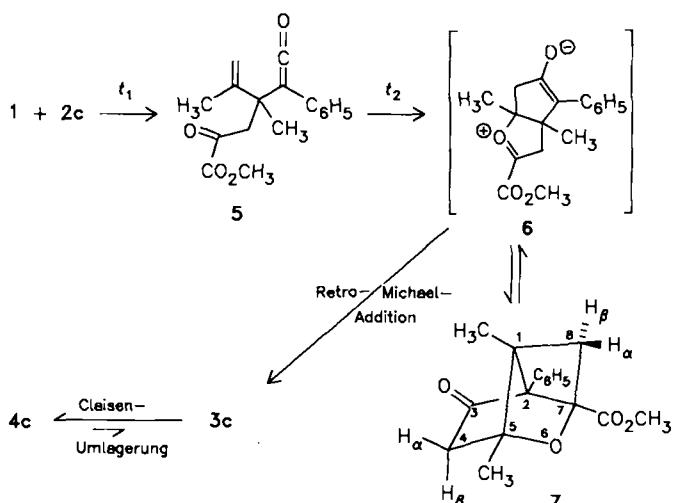


eine IR-Bande der Reaktionslösung bei ca. 2100 cm⁻¹ zu erkennen.



Schema 1.

Beim Einsatz von 2,3-Dimethylbutadien 2c konnten wir neben dem γ -Oxoketen 5 (Schema 1) eine weitere Zwischenstufe identifizieren. Sie wurde nach Ausführung der Reaktion in Dichlormethan bei 20°C (1 d) isoliert (67% Ausbeute, Fp = 133–136°C); laut Röntgenstrukturanalyse handelt es sich um den Tricyclus 7. Eine auffällige Verlängerung zeigen die Vierringbindungen C1-C2 und C2-C7 (159.8 bzw. 160.5 pm), während die Längen aller anderen endocyclischen CC-Bindungen zwischen 151.2 und 154.1 pm liegen^[3]. Beim Erhitzen in Tetrachlormethan auf 80°C wandelte sich 7 in 4c um, wobei 3c als Zwischenstufe nachgewiesen wurde.

Für den Übergang von 5 in 3c und 7 scheint das Zwitterion 6 eine logische Zwischenstufe zu sein. So führt die intramolekulare Addition der Enolatgruppe an die Carbennium-Oxonium-Einheit zu 7. Diese Reaktion ist offenbar bei erhöhter Temperatur reversibel, so daß sich 6 durch Umlagerung im Sinne einer Retro-Michael-Addition zu 3c stabilisieren kann; aus 3c geht durch Claisen-Umlagerung 4c hervor.

Ob die Umsetzungen bei 80°C zu den Brenztraubensäureester-enolettern 3 oder den Brenztraubensäureestern 4 führen, hängt wohl von deren relativer thermodynamischer Stabilität ab. Dies folgern wir aus dem Befund, daß Alkylsubstituenten R² zumindest bei 80°C jeweils die Bildung von 4 begünstigen. Die Ausnahme 3f könnte darauf beruhen, daß es eine niedrigere Spannungsenergie als 4f hat; 4f enthält eine CC-Doppelbindung zu einem Brückenkopf.

Die Reaktion 5 → 6 ist ein elektrophiler Angriff der Kettenfunktion auf die α -Vinylgruppe unter Beteiligung des γ -Oxo-Sauerstoffatoms. Aus einer Reihe denkbarer Alternativen bevorzugen wir aufgrund der Reaktionszeiten t₂ (Schema 1, Tabelle 1) einen Zweistufen-Prozeß mit einem zwittrionischen Intermediat, dessen Fünfring außer der Enolateinheit ein carbokationisches Zentrum enthält. Gegenüber diesem Zentrum wirkt im zweiten Schritt die Oxogruppe als Nucleophil. Der langsame Abbau des Ketten-Zwischenproduktes bei R² = H (vgl. t₂ in Tabelle 1 bei 2a, b, e) und dessen schnelle Umwandlung bei R² = Alkyl (vgl. t₂ bei 2c, d, f–h) sprechen für die Erzeugung eines sekundären bzw. tertiären carbokationischen Zentrums.

Eingegangen am 3. Februar,
veränderte Fassung am 30. März 1988 [Z 2602]

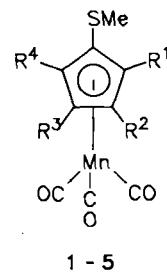
- [1] L. A. Paquette, A. M. Doherty: *Polyquinane Chemistry*. Springer, Berlin 1987, zit. Lit.
- [2] M. Christl, *Gazz. Chim. Ital.* 116 (1986) 1.
- [3] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52845, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Stufenweise Synthese und Kristallstruktur von Tricarbonylpentakis(methylthio)cyclopentadienyl-mangan [(C₅(SMe)₅]Mn(CO)₃]^{**}

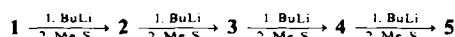
Von Karlheinz Sünkel* und Doris Motz

Komplexe mit funktionell substituierten Cyclopentadienyl-Liganden sind eine interessante Verbindungsklasse^[2]. Die funktionelle Gruppe kann sowohl durch ihren elektronischen Einfluß als auch durch ihre Fähigkeit, weitere Metallfragmente zu koordinieren, von großer Bedeutung für die Reaktivität, etwa die katalytische Aktivität, des Komplexes sein^[3,4]. Während eine Vielzahl von Metallkomplexen mit einer funktionellen Gruppe am Cyclopentadienylring bekannt sind, gibt es nur relativ wenige Beispiele mit fünf derartigen Substituenten R (R = Cl^[5], Br^[6], CO₂Me^[7]). Obwohl die Anionen [C₅(CN)₅]⁰^[8] und [C₅(SMe)₅]⁰^[9] seit einiger Zeit bekannt sind, gelang es bisher nicht, sie als Liganden in π -Komplexe einzubauen. Angesichts des gestiegenen Interesses an mono- und dichalcogen-substituierten Ferrocenen^[10] haben wir eine stufenweise Synthese des Komplexes 5, ausgehend von dem aus [(C₅Cl₄Br)Mn(CO)₃] erhältlichen Komplex 1^[11], entwickelt.

Durch sukzessiven Halogen-Metall-Austausch und Umsetzungen mit Dimethyldisulfan läßt sich jedes Glied der Reihe [{η⁵-C₅Cl_{5-x}(SMe)_x}Mn(CO)₃] mit x = 1–5 erhalten.



1–5



R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1	Cl	Cl	Cl
2	SMe	Cl	Cl
3	SMe	SMe	Cl
4	SMe	SMe	Cl
5	SMe	SMe	SMe

Bei der Umsetzung von 1 mit BuLi/Me₂S₂ sind prinzipiell zwei Stereoisomere von 2 zu erwarten. Eine Kristallstrukturanalyse zeigt, daß sich das 1,3-disubstituierte Isomer gebildet hat^[11].

[*] Dr. K. Sünkel, D. Motz

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Komplexchemie perhalogenierter Cyclopentadiene und Alkine, 2. Mitteilung. Herrn Prof. Dr. W. Beck danken wir für sein förderndes Interesse und die Unterstützung mit Institutsmitteln. – 1. Mitteilung: [1].

Auch von der mit fünf Methylthiogruppen substituierten Verbindung **5** konnte die Kristallstruktur gelöst werden^[12] (Abb. 1). Während sich im freien Liganden (in Form seines AsPh₄-Salzes^[9]) vier Methylgruppen auf einer Seite der Ringebene befinden, sind im Komplex drei SMe-Gruppen (allerdings vier S-Atome) auf der dem Mangan abgewandten Ringseite angeordnet. Die Abweichungen von der Planarität sind im Fünfring mit maximal +0.31 pm (bei C13) und -0.37 pm (bei C14) nur gering. Die Schwefelatome, deren Methylgruppen zum Mangan hinweisen (S12 und S15), sind deutlich aus der Ringebene vom Metall weg verschoben (um 19.8 bzw. 18.1 pm) und weisen auch die größten Winkel C_{Ring}-S-C_{Methyl} auf (104.2(4) bzw. 104.4(4) $^{\circ}$). Die mittleren Abstände Mn-C_{Ring} und C-C betragen 214.7(9) \pm 1.8 pm bzw. 142.7(12) pm (im freien Liganden 142 \pm 2 pm^[9]), wobei lediglich der verkürzte Abstand C11-C12 (140.4(12) pm) auffällt.

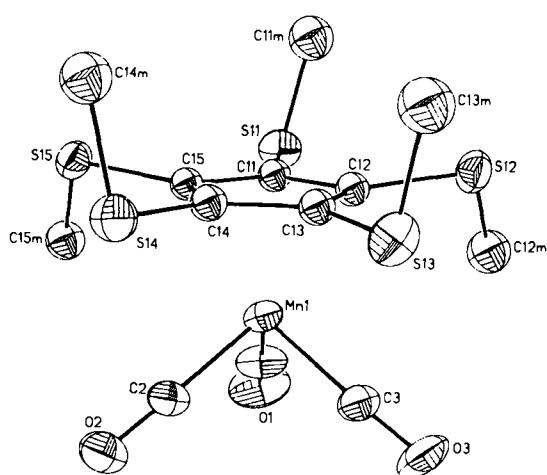


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne H-Atome. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [$^{\circ}$]: Mn1-C11 216.5(9), Mn1-C12 215.3(8), Mn1-C13 213.5(9), Mn1-C14 213.1(9), Mn1-C15 215.0(8), C11-C12 140.4(12), C11-C15 143.4(12), C12-C13 143.7(12), C13-C14 142.6(12), C14-C15 143.5(12); C12-C11-C15 109.0(7), C11-C12-C13 108.3(7), C12-C13-C14 107.4(7), C13-C14-C15 108.5(7), C11-C15-C14 106.8(7), C11-S11-C11m 101.3(5), C12-S12-C12m 104.2(4), C13-S13-C13m 101.1(5), C14-S14-C14m 99.9(5), C15-S15-C15m 104.4(4).

Aus den Strukturen von **2** und **5** läßt sich schließen, daß **3** die Schwefelsubstituenten in den Positionen 1, 3, 4, und zwar mit vom Mangan weggerichteten Methylgruppen, enthält^[11b], während in **4** im Kristall eine Methylgruppe bereits zum Mangan hinweist. Die spektroskopischen Daten von **1-5** zeigen, daß mit zunehmender Anzahl der Methylthiosubstituenten die Elektronendichte am Schwefel ab- und am Metall zunimmt: Die Methylsignale verschieben sich im ¹H-NMR-Spektrum zu tiefem Feld und die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen zu niedrigen Wellenzahlen. Interessant erscheint auch, daß in den 90MHz-¹H-NMR-Spektren die Methylgruppen (außer bei **4**) immer nur ein einziges Signal ergeben. Selbst wenn man bei Raumtemperatur eine schnelle Inversion am Schwefel annehmen kann, die zur Mittelung der Signale für die „cis“- oder „trans“-Methylgruppen führt, ist doch noch unklar, warum die unterschiedliche Art der Nachbargruppen im Ring nicht bei **3**, jedoch bei **4** zu zwei Absorptionen führt.

Die Verbindungen wurden auch auf ihre Eignung als Komplexliganden für andere Metalle geprüft. Erste Versuche zeigen, daß sie die für Thioether üblichen Komplexbildungsreaktionen eingehen. So bildet **3** mit $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ eine Verbindung, in welcher die beiden

benachbarten Methylthiogruppen chelatartig eine PdCl_2 -Einheit koordinieren. Im ¹H-NMR-Spektrum treten zwei Singulets im Verhältnis 2:1 auf; das erste Singulett ist gegenüber dem Signal von **3** deutlich nach tiefem Feld verschoben.

Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten wurden unter trockenem N₂ durchgeführt. Von **2** bis **5** liegen passende C,H,S-Analysen vor.

2: 1.45 g (3.47 mmol) $[(\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br})\text{Mn}(\text{CO})_3]$ werden in 20 mL Et₂O gelöst und auf -60°C gekühlt. Nacheinander werden 2.17 mL 1.6 M BuLi-Lösung in Hexan (3.47 mmol), 0.3 mL (3.47 mmol) Me₂S₂, 2.17 mL BuLi-Lösung und 0.3 mL Me₂S zugesetzt. Während 3 h wird auf -30°C erwärmt und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird zweimal mit je 20 mL Hexan extrahiert. Die Extrakte werden bis auf etwa 1 mL eingeengt und auf -78°C gekühlt, wobei 2 als gelber, kristalliner Niederschlag anfällt. Ausbeute 1.02 g (74%), F_p =65-67°C. IR: $\nu(\text{CO})$ (Hexan): 2044, 2040, 1978, 1969 cm⁻¹. 90MHz-¹H-NMR (C_6D_6): δ =1.84 (SCH₃). ¹³C-NMR (C_6D_6): δ =111.5, 104.0, 89.8 (C_5R_5); 20.3 (SCH₃).

3: Aus 930 mg (2.14 mmol) **2**, 1.34 mL (2.14 mmol) BuLi-Lösung und 0.19 mL (2.14 mmol) Me₂S₂ in 10 mL Et₂O werden analog zur Synthese von **2** gelbe Kriställchen von **3** erhalten. Ausbeute 630 mg (66%), F_p =70-71°C. IR: $\nu(\text{CO})$ (Hexan): 2038, 2033, 1975, 1967 cm⁻¹. 90MHz-¹H-NMR (C_6D_6): δ =1.92 (SCH₃). ¹³C-NMR (C_6D_6): δ =112.0, 97.8, 91.6 (C_5R_5), 20.3 (SCH₃).

Ebenso werden **4** aus **3** und **5** aus **4** erhalten:

4: Ausbeute 57%, F_p =59-60°C. IR: $\nu(\text{CO})$ (Hexan): 2037, 2033, 1965 cm⁻¹. 90MHz-¹H-NMR (C_6D_6): δ =2.06, 2.04 (SCH₃). ¹³C-NMR (C_6D_6): δ =113.2, 105.2, 99.2 (C_5R_5), 20.8, 20.1 (SCH₃).

5: Ausbeute 32%, F_p =93-94°C. IR: $\nu(\text{CO})$ (Hexan): 2030, 2026, 1958 cm⁻¹. 90MHz-¹H-NMR (C_6D_6): δ =2.15 (SCH₃). ¹³C-NMR (C_6D_6): δ =106.6 (C_5R_5), 20.4 (SCH₃).

Eingegangen am 11. Februar,
veränderte Fassung am 24. März 1988 [Z 2614]

- [1] K. Sünkel, D. Motz, *Chem. Ber.* 121 (1988) 799.
- [2] D. W. Macomber, W. P. Hart, M. D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.* 21 (1982) 1.
- [3] a) H. Bönnemann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 248; b) K. Abdullah, B. L. Booth, C. Stacey, *J. Organomet. Chem.* 293 (1985) 103.
- [4] B. D. Zwick, A. M. Arif, A. T. Patton, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 910.
- [5] a) F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 870; b) K. J. Reimer, A. Shaver, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 2707; c) W. A. Herrmann, M. Huber, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3124; d) Übersicht: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 800.
- [6] a) V. A. Nefedov, *Zh. Org. Khim.* 9 (1973) 719; b) W. A. Herrmann, M. Huber, *J. Organomet. Chem.* 140 (1977) 55.
- [7] a) C. Arsenault, P. Bougeard, B. G. Sayer, S. Yeroushalmi, M. J. McGlinchey, *J. Organomet. Chem.* 265 (1984) 283; b) M. I. Bruce, R. C. Wallis, M. L. Williams, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2183.
- [8] a) O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 4055; b) R. E. Christopher, L. M. Venanzi, *Inorg. Chim. Acta* 7 (1973) 489.
- [9] F. Wudl, D. Nalewajek, F. J. Rotella, E. Gebert, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5885.
- [10] a) M. Herberhold, P. Leitner, *J. Organomet. Chem.* 336 (1987) 153; b) R. Broussier, A. Abdulla, B. Gautheron, *ibid.* 332 (1987) 165; c) R. V. Honeychuck, M. Okoroafor, L. Shen, C. H. Brubaker, Jr., *Organometallics* 5 (1986) 482; d) B. McCulloch, D. L. Ward, J. D. Woolins, C. H. Brubaker, Jr., *ibid.* 4 (1985) 1425.
- [11] a) K. Sünkel, D. Motz, unveröffentlicht; b) eine solche Struktur konnten wir mit dem zu **3** analogen Komplex $[(\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br})\text{Mn}(\text{CO})_3]$ nachweisen.
- [12] **5:** Kristalldaten: Kristallgröße: 0.45 \times 0.36 \times 0.10 mm³ (aus Methylenchloroform); monoklin P_{2}/c , $Z=4$; $a=933.2(5)$, $b=1525.2(7)$, $c=1312.9(6)$ pm; $\beta=92.017(37)^{\circ}$; $V=1867.5(14)\times 10^6$ pm³; $4 \leq \theta \leq 35^{\circ}$ (MoK_{α} , $\lambda=71.069$ pm); ω -Scan, $\Delta\omega = \pm 0.8^{\circ}$, $8 \leq \omega \leq 29.3^{\circ}$ min⁻¹; gemessen $\pm h$, k , $\pm l$, 2434 Reflexe gemessen, davon 988 unabhängige beobachtete ($I \geq 2\sigma(I)$) Reflexe; empirische Absorptionskorrektur ($\mu=12.23$ cm⁻¹). Strukturlösung mit SHELLXTL 4.1 über direkte Methoden und anschließende mehrfache Differenzfourieranalysen. Mn, S und CO-s anisotrop verfeinert; Lage der Wasserstoffatome für idealisierte Geometrie berechnet mit $U_H=1.2 \times U_C$; $R=0.0543$, $R_w=0.0568$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52947, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.