

Komplexchemie perhalogenerter Cyclopentadiene und Alkine, I

Metallierung von $(C_5Cl_4Br)Mn(CO)_3$ und Umsetzungen mit Elektrophilen

Karlheinz Sünkel* und Doris Motz

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

Eingegangen am 4. November 1987

Coordination Chemistry of Perhalogenated Cyclopentadienes and Alkynes, I. – Metalation of $(C_5Cl_4Br)Mn(CO)_3$ and Reactions with ElectrophilesLithiation of $(C_5Cl_4Br)Mn(CO)_3$ with *n*-butyllithium gives the isolable, but very air-sensitive $(C_5Cl_4Li)Mn(CO)_3$ (**2**), which reacts with a series of electrophiles to yield $(C_5Cl_4E)Mn(CO)_3$ (**3**), where E = H, Me, SiR₃, CO₂R or SR.

Der großen Vielzahl unsubstituierter und monosubstituierter Cyclopentadienylkomplexe steht eine verhältnismäßig geringe Anzahl pentasubstituierter Systeme gegenüber, wenn man einmal vom Pentamethylcyclopentadienyliganden absieht¹⁾. Vor allem elektro-negativ substituierte Cyclopentadienylkomplexe sind selten: Eine Reihe metallorganischer Verbindungen mit $C_5(CO_2Me)_5$ ²⁾, C_5Cl_5 ³⁾ bzw. C_5Cl_4Br ³⁾ und C_5Br_5 ⁴⁾ wurden beschrieben, ihre weitere präparative Verwendung scheint aber nicht versucht worden zu sein. Die besonderen strukturellen Eigenschaften zweier kristallographisch untersuchter Perchlorcyclopentadienylkomplexe, nämlich die Nichtplanarität des Fünfrings in $(C_5Cl_5)Rh(COD)$ ^{3b)} und die Nichtkoplanarität der Chloratome mit den Fünfringen in $(C_5Cl_5)_2Ru$ ^{3c)}, waren Anlaß, die Reaktivität dieser Verbindungsklasse zu untersuchen.

Als erstes Ausgangssystem wählten wir das nach (1) leicht zugängliche $(C_5Cl_4Br)Mn(CO)_3$ (**1**)^{3,5)}, das wir mit *n*-Butyllithium zu $(C_5Cl_4Li)Mn(CO)_3$ (**2**) und weiter mit diversen Elektrophilen „E⁺“ zu $(C_5Cl_4E)Mn(CO)_3$ (**3**) nach (2) und (3) umsetzten.

Da bekanntermaßen⁶⁾ ein Halogen-Metall-Austausch mit Brom erheblich schneller als mit Chlor erfolgt, ist das ausschließliche Ent-

stehen von **2** und damit der weiteren Tetrachlorderivate **3** nicht weiter verwunderlich. Wählt man als Reaktionsmedium für die Metallierung Pentan oder Hexan, so läßt sich **2** als farbloses Pulver isolieren, das bei tiefen Temperaturen unter Argon gelagert werden kann. Ein Überschub an **1** oder an Butyllithium (beide sind in Hexan löslich) kann so leicht abgetrennt werden. Bei auch nur kurzzeitigem Luftzutritt zersetzt sich **2** unter Feuererscheinung. Auch die anschließende Umsetzung mit Elektrophilen in diesem Reaktionsmedium ist nicht unproblematisch, da wegen der langsamen heterogenen Reaktion dann unkontrollierbare Nebenreaktionen auftreten. In Tetrahydrofuran ist **2** unter Bildung eines Adduktes unbekannter Struktur löslich. Diese Lösungen sind sehr zer-setzlich und müssen bei tiefen Temperaturen gehandhabt werden, bei denen Reaktionen mit den schwächeren Elektrophilen nur langsam ablaufen, so daß die Produkte **3** meist von dem THF-Addukt abgetrennt werden müssen. Diethylether erwies sich hingegen sowohl für die Metallierung als auch für die anschließende Umsetzung mit Elektrophilen als Reaktionsmedium am besten geeignet.

Tab. 1 gibt einige NMR-spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen **3** wieder.

Die Umsetzung von **2** mit Methanol oder Wasser, Methyljodid und diversen Silylchloriden führt zu den Verbindungen **3a–f**. Tricarbonyl(tetrachlorcyclopentadienyl)mangan (**3a**) entsteht stets auch dann, wenn die verwendeten Lösungsmittel Feuchtigkeitsspuren enthalten. Mit dem sterisch offensichtlich zu anspruchsvollen $SiPh_3tBuCl$ konnten keine definierten Produkte erhalten werden.

2 reagiert mit CO₂ rasch und sauber zu **3g**, das zur Säure **3h** und zum Ester **3i** protoniert bzw. methyliert werden kann.

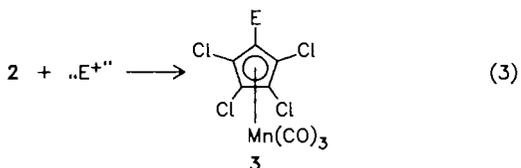
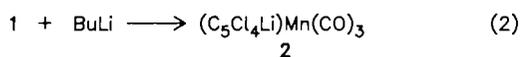
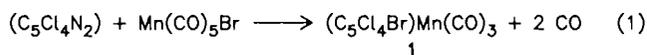
Vom Ferrocen ist die Lithiierung und anschließende Umsetzung mit Disulfiden zu mercaptosubstituierten Derivaten bekannt⁷⁾. Wie dort konnten auch wir beobachten, daß wohl Reaktion mit Me₂S₂ und Ph₂S₂ eintrat, nicht jedoch mit dem sterisch gehinderten tBu_2S_2 .

Mit Ausnahme von **3g–i** sind die Verbindungen **3** in vielen polaren und unpolaren Lösungsmitteln gut löslich. Es bot sich deshalb

Tab. 1. NMR-Daten; δ rel. TMS, in ppm, alle Spektren in C₆D₆, mit Ausnahme von **3h** und **3i** (in [D₆]Aceton)

Nr.	$\delta(^1H)$	$\delta(C_5Cl_4E)$	$\delta(C_5Cl_4E)$
3a	3.78	97.0, 96.6, 73.6	
3b	1.45 ^{a)}	95.9, 95.6, 90.9	10.1 ^{a)}
3c	0.24 ^{b)}	105.0, 98.3, 76.2	0.62 ^{b)}
3d	4.5 ^{c)} , 0.21 ^{d)}	105.1, 98.1, 74.1	-2.97 ^{b)}
3e	0.79 ^{d)} , 0.35 ^{b)}	105.4, 98.5, 75.7	26.8, 19.4 ^{d)} , -2.93 ^{b)}
3f		106.1, 98.6, 74.3	
3h		101.8, 98.7	
3i	3.94 ^{e)}	104.4, 101.5, 75.9	53.7 ^{e)}
3k	1.75 ^{f)}	103.7, 95.6, 87.3	20.4 ^{f)}
3l		104.9, 96.1, 84.1	

^{a)} CH₃, - ^{b)} SiCH₃, - ^{c)} sept, J = 4 Hz, SiH. - ^{d)} SiC(CH₃)₃, - ^{e)} CO₂CH₃, - ^{f)} SCH₃.



„E ⁺ “		E	„E ⁺ “		E
MeOH, H ₂ O	3a	H	CO ₂	3g	CO ₂ Li
MeI	3b	Me	CO ₂ /H ₂ O	3h	CO ₂ H
SiMe ₃ Cl	3c	SiMe ₃	CO ₂ /Me ₃ O ⁺ BF ₄ ⁻	3i	CO ₂ Me
SiMe ₂ HCl	3d	SiMe ₂ H	MeSSMe	3k	SMe
SiMe ₂ tBuCl	3e	SiMe ₂ tBu	PhSSPh	3l	SPh
SiPh ₃ Cl	3f	SiPh ₃			

an, eine erneute Lithierung und weitere Umsetzung mit gleichen oder anderen Elektrophilen zu versuchen. Es zeigte sich jedoch, daß die alkyl- bzw. silylsubstituierten Derivate offensichtlich für eine weitere Metallierung desaktiviert sind. Bei tiefen Temperaturen scheint überhaupt keine Reaktion abzulaufen, während bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen eine Abspaltung des gesamten Ringsystems beobachtet wird. Bei etwa 0°C lassen sich mehrfach substituierte Produkte in geringen Ausbeuten erhalten, wofür spektroskopische Hinweise erhalten werden konnten. Bei den Schwefel-substituierten Komplexen hingegen ist eine Mehrfachmetallierung in relativ guten Ausbeuten möglich, worüber wir jedoch an anderer Stelle berichten werden⁸⁾.

Herrn Prof. W. Beck danken wir für sein förderndes Interesse und für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in Schlenkrohren unter trockenem Argon oder Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet und mit Ar/N₂ gesättigt. (C₅Cl₄Br)Mn(CO)₃ (**1**) wurde nach bekanntem Verfahren⁵⁾ dargestellt. Die verwendeten Reagenzien waren handelsübliche Präparate: 1.6 M Butyllithium-Lösung in Hexan (Aldrich); Kieselgel 60 (Merck). ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden an einem Jeol-FX-90-Gerät aufgenommen. Die silylsubstituierten Komplexe halten auch bei langem Trocknen Hexan hartnäckig fest, wodurch die stets zu hohen C,H-Analysenwerte zu erklären sind.

Tricarbonyl(tetrachlorcyclopentadienyl)mangan, (C₅Cl₄H)Mn(CO)₃ (**3a**): 590 mg **1** (1.40 mmol) werden in 15 ml Et₂O gelöst und auf -60°C gekühlt. Zu der klaren gelben Lösung werden 0.88 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (1.40 mmol) gegeben, wobei sofortige Verfärbung nach Orange beobachtet wird. Nach 10 min wird 0.5 ml Methanol zugegeben und 3 h gerührt, wobei die Temperatur auf -30°C ansteigt. Das Kühlbad wird entfernt und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der aus dem Rückstand mit zweimal je 10 ml Hexan erhaltene Extrakt wird bis auf etwa 2 ml eingedunstet. Es wird an einer Kieselgelsäule (5 × 2 cm²) chromatographiert und mit Hexan eluiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. bleibt ein gelbes kristallines Pulver zurück. Ausb. 330 mg (69%). Schmp. 39–41°C. — IR (Hexan): 2047, 1978 cm⁻¹ (νCO).

C₃HCl₄MnO₃ (341.8) Ber. C 28.11 H 0.29
Gef. C 29.14 H 0.71

Auf analoge Weise konnten die folgenden Verbindungen erhalten werden:

Tricarbonyl(tetrachlormethylcyclopentadienyl)mangan, (C₅Cl₄Me)Mn(CO)₃ (**3b**): Ausb. 74%. Schmp. 50–52°C. — IR (Hexan): 2042, 1976, 1969 cm⁻¹ (νCO).

C₉H₃Cl₄MnO₃ (355.9) Ber. C 30.38 H 0.85
Gef. C 31.22 H 1.20

Tricarbonyl[tetrachlor(dimethylsilyl)cyclopentadienyl)mangan, (C₅Cl₄SiMe₂H)Mn(CO)₃ (**3d**): Ausb. 33%. Schmp. 79–80°C. — IR (Hexan): 2042, 1974 cm⁻¹ (νCO); (Nujol): 2167 cm⁻¹ (Si–H).

C₁₀H₇Cl₄MnO₃Si (400.0) Ber. C 30.03 H 1.76
Gef. C 34.05 H 3.45

Tricarbonyl[tetrachlor(triphenylsilyl)cyclopentadienyl)mangan, (C₅Cl₄SiPh₃)Mn(CO)₃ (**3f**): Ausb. 35%. Schmp. 145–150°C. — IR (Hexan): 2043, 1973 cm⁻¹ (νCO).

C₂₆H₁₅Cl₄MnO₃Si (600.2) Ber. C 52.03 H 2.52
Gef. C 53.80 H 3.05

Tricarbonyl[tetrachlor(methylthio)cyclopentadienyl)mangan, (C₅Cl₄SMe)Mn(CO)₃ (**3k**): Ausb. 83.5%. Schmp. 57–59°C. — IR (Hexan): 2048, 1982 cm⁻¹ (νCO).

C₉H₃Cl₄MnO₃S (387.9) Ber. C 27.87 H 0.78 S 8.26
Gef. C 28.65 H 1.03 S 9.79

Tricarbonyl[tetrachlor(phenylthio)cyclopentadienyl)mangan, (C₅Cl₄SPh)Mn(CO)₃ (**3l**): Ausb. 34%. Schmp. 50–53°C. — IR (Hexan): 2047, 1982 cm⁻¹ (νCO).

C₁₄H₅Cl₄MnO₃S (450.0) Ber. C 37.37 H 1.12 S 7.12
Gef. C 37.32 H 1.24 S 7.03

Tricarbonyl[tetrachlor(trimethylsilyl)cyclopentadienyl)mangan, (C₅Cl₄SiMe₃)Mn(CO)₃ (**3c**): 630 mg **1** (1.50 mmol) werden in 15 ml Hexan gelöst, auf -50°C gekühlt und mit 0.95 ml Butyllithium-Lösung (1.50 mmol) versetzt. Nach 15 min. Rühren wird zentrifugiert und die überstehende Lösung dekantiert. Der Niederschlag wird bei -60°C in 10 ml THF gelöst und mit 0.2 ml SiMe₃Cl (1.50 mmol) versetzt. Über Nacht wird auf Raumtemp. erwärmt und dann das Lösungsmittel abgezogen. Danach wird weiter wie oben aufgearbeitet. Ausb. 386 mg (62%). Schmp. 75–77°C. — IR (Hexan): 2041, 1973 cm⁻¹ (νCO).

C₁₁H₉Cl₄MnO₃Si (414.0) Ber. C 31.91 H 2.19
Gef. C 33.59 H 2.83

Analog zu **3c** wurde auch dargestellt:

[*tert*-Butyldimethylsilyl]tetrachlorcyclopentadienyl]tricarbonylmangan, (C₅Cl₄SiMe₂tBu)Mn(CO)₃ (**3e**): Ausb. 46%. Schmp. 59–61°C. — IR (Hexan): 2041, 1972 cm⁻¹ (νCO).

C₁₄H₁₅Cl₄MnO₃Si (456.1) Ber. C 36.87 H 3.32
Gef. C 37.70 H 3.73

Tricarbonyl(carboxytetrachlorcyclopentadienyl)mangan, (C₅Cl₄CO₂H)Mn(CO)₃ (**3h**): 1.16 g **1** (2.75 mmol) werden in 15 ml Et₂O bei -60°C gelöst und mit 1.72 ml Butyllithium-Lösung (2.75 mmol) versetzt. Zu der dunkelroten Lösung wird ein Stückchen Trockeneis gegeben. Nach kurzem Aufschäumen fällt ein hellbrauner Niederschlag aus. Die Mischung wird über Nacht auf Raumtemp. gebracht, zentrifugiert und mit 10 ml Et₂O nachgewaschen. Der Niederschlag wird bei 5°C mit einer Mischung aus 10 ml Et₂O und 20 ml Wasser verrührt. Nach ungefähr 15 min wird die Wasserphase von der Etherphase abgetrennt und in zwei gleiche Hälften geteilt. Die eine Hälfte wird mit 20 ml Et₂O überschichtet und dann mit 5 Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Die Etherphase, die sich dabei schnell orange färbt, wird abgetrennt, mit MgSO₄ getrocknet und dann das Lösungsmittel abgezogen. Ein gelbes Pulver bleibt zurück, das zur weiteren Reinigung bei 180°C sublimiert werden kann. Ausb. 250 mg (47%). Schmp. 180°C (Subl.). — IR (Hexan): 2052, 1991, 1985 cm⁻¹ (νCO); (Nujol): 1695 cm⁻¹ (C=O).

C₉HCl₄MnO₅ (385.9) Ber. C 28.02 H 0.26
Gef. C 28.36 H 0.37

Tricarbonyl[tetrachlor(methoxycarbonyl)cyclopentadienyl)mangan, (C₅Cl₄CO₂Me)Mn(CO)₃ (**3i**): Die andere Hälfte der bei **3h** beschriebenen Lösung von **3g** wird mit 20 ml Et₂O überschichtet und mit 2 Spatelspitzen Me₃O⁺BF₄⁻ versetzt. Nach 15 min. Rühren wird die Etherphase abgetrennt, mit MgSO₄ getrocknet und zur Trockene gebracht. Es bleibt ein gelbes Pulver zurück. Ausb. 140 mg (25%). Schmp. 83–85°C. — IR (Hexan): 2050, 1982 cm⁻¹ (νCO); (Nujol): 1720, 1692 cm⁻¹ (C=O).

C₁₀H₃Cl₄MnO₅ (399.9) Ber. C 30.04 H 0.76
Gef. C 30.10 H 0.89

CAS-Registry-Nummern

1: 56282-22-5 / **2**: 111998-33-5 / **3a**: 111998-34-6 / **3b**: 111998-35-7 / **3c**: 112021-02-0 / **3d**: 111998-36-8 / **3e**: 111998-37-9 / **3f**:

111998-38-0 / **3h**: 111998-39-1 / **3i**: 112021-03-1 / **3k**: 111998-40-4 / **3l**: 111998-41-5

¹⁾ D. W. Macomber, W. P. Hart, M. D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.* **21** (1982) 1.

²⁾ ^{2a)} Z. B.: M. I. Bruce, R. C. Wallis, M. L. Williams, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2183. — ^{2b)} C. Arsenault, P. Bougeard, B. G. Sayer, S. Yeroushalmi, M. J. McGlinchey, *J. Organomet. Chem.* **265** (1984) 283.

³⁾ ^{3a)} M. K. Chaudhuri, *J. Organomet. Chem.* **171** (1979) 365. — ^{3b)} K. J. Reimer, A. Shaver, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 2707. — ^{3c)} F.

L. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 870. —

^{3d)} W. A. Herrmann, M. Huber, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3124. —

^{3e)} G. M. Brown, F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 5.

⁴⁾ ^{4a)} W. A. Herrmann, M. Huber, *J. Organomet. Chem.* **140** (1977) 55. — ^{4b)} V. A. Nefedov, *Zh. Org. Khim.* **9** (1973) 719.

⁵⁾ K. J. Reimer, A. Shaver, *Inorg. Synth.* **20** (1980) 190.

⁶⁾ Ein Beispiel aus der Ferrocenchemie: F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4011.

⁷⁾ B. McCulloch, D. L. Ward, J. D. Woolins, C. H. Brubaker, *Organometallics* **4** (1985) 1425.

⁸⁾ K. Sünkel, D. Motz, Manuskript in Vorbereitung.

[306/87]