

JOM 23445

Synthese und Reaktivität von Diferrocenyl-thio-, -seleno- und -telluro-ke-ton

Peter Denifl und Benno Bildstein

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck, Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)

(Eingegangen den 2. November 1992)

Abstract

Chalcogenoketones $(\text{Fc})_2\text{C}=\text{X}$ **1a** ($\text{X} = \text{S}$, $\text{Fc} = \text{Ferrocenyl}$), **1b** ($\text{X} = \text{Se}$), and **1c** ($\text{X} = \text{Te}$) are synthesized by reaction of diferrocenylketone with P_4S_{10} , bis(dimethylaluminum)-selenide, bis(dimethylaluminum)-telluride, respectively. Reaction with [tetrahydrofuran] $[\text{M}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) yields, for **1a**, the complexes $[(\text{Fc})_2\text{C}=\text{S}][\text{M}(\text{CO})_5]$ **2ad** ($\text{M} = \text{Cr}$), **2af** ($\text{M} = \text{W}$), and $[\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O}-\text{H})\text{S}][\text{W}(\text{CO})_5]$ **3**; and for **2b**, the complex $[(\text{Fc})_2\text{C}=\text{Se}][\text{W}(\text{CO})_5]$ **2bf**. Telluroketone **1c** does not form a complex; instead detelluration takes place and tetraferrocenylethylene $(\text{Fc})_2\text{C}=\text{C}(\text{Fc})_2$ is obtained quantitatively. The structure of compound **3** has been determined by X-ray diffraction study. All compounds, except the extremely air-sensitive chalcogenoketones **1b** and **1c**, have been characterized by the usual spectroscopic and analytical methods.

Zusammenfassung

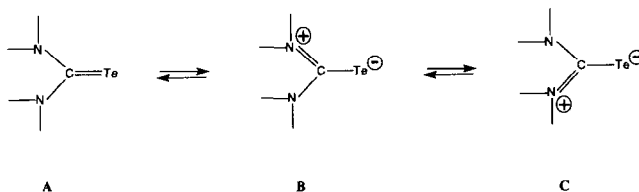
Die Chalkogenoketone $(\text{Fc})_2\text{C}=\text{X}$ **1a** ($\text{X} = \text{S}$, $\text{Fc} = \text{Ferrocenyl}$), **1b** ($\text{X} = \text{Se}$) und **1c** ($\text{X} = \text{Te}$) sind durch Umsatz von Diferrocenylketon mit P_4S_{10} bzw. Bis(dimethylaluminum)-selenid bzw. -tellurid darstellbar. Reaktion mit [Tetrahydrofuran] $[\text{M}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) ergibt für **1a** die Komplexe $[(\text{Fc})_2\text{C}=\text{S}][\text{M}(\text{CO})_5]$ **2ad** ($\text{M} = \text{Cr}$), **2af** ($\text{M} = \text{W}$) und $[\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O}-\text{H})\text{S}][\text{W}(\text{CO})_5]$ **3** und für **2b** den Komplex $[(\text{Fc})_2\text{C}=\text{Se}][\text{W}(\text{CO})_5]$ **2bf**. Mit dem Telluroketon **1c** erfolgt keine Komplexbildung, stattdessen wird unter Detellurierung quantitativ Tetraferrocenylethen $(\text{Fc})_2\text{C}=\text{C}(\text{Fc})_2$ gebildet. Die Struktur der Verbindung **3** wurde röntgenstrukturanalytisch bestimmt. Alle Verbindungen, mit Ausnahme der extrem luftempfindlichen Chalkogenoketone **1b** und **1c**, wurden mit den üblichen spektroskopischen und analytischen Methoden charakterisiert.

1. Einleitung

Chalkogenocarbonylverbindungen zeigen in der Reihe O, S, Se, Te einen deutlichen Trend im Sinne einer zunehmenden Reaktivität bzw. abnehmenden Stabilität. Die Chemie der Thioketone ist in letzter Zeit von zunehmendem Interesse [1–3], während Seleno- und Telluroketone aufgrund ihrer generellen Labilität nur von untergeordneter Bedeutung sind [4,5]. Die bisher in der Literatur bekannten Verbindungen mit einer formalen $\text{C}=\text{Te}$ Doppelbindung sind entweder durch Koordination an ein Übergangmetallfragment oder durch mesomere Donorsubstituenten

stabilisiert [5]. Die stabilsten Tellurocarbonylverbindungen stellen die Telluroharnstoffe [6] dar, deren Resonanzstabilisierung durch zwei Aminsubstituenten (Schema 1, Grenzstrukturen **B** und **C**) gewährleistet ist.

Zur Beantwortung der Frage, inwieweit eine analoge Stabilitätserhöhung von Chalkogenoketonen durch in-



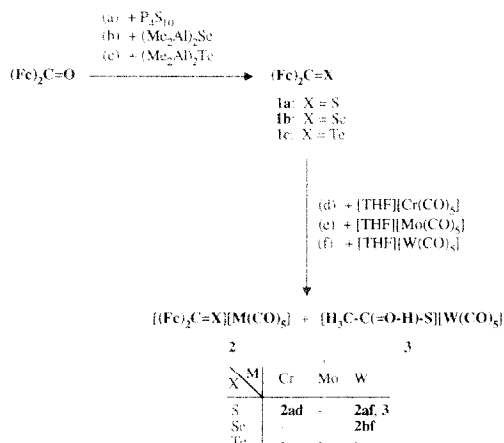
Schema 1.

Correspondence to: Dr. B. Bildstein.

duktive Donorsubstituenten gegeben ist, berichten wir in dieser Arbeit über die Synthese und Reaktivität von Diferrocenyl-thio-, seleno-, und -telluro-ke-ton, wobei die bekannten außergewöhnlichen Donoreigenschaften des Ferrocenylrestes [7] eine maximale Stabilisierung der Chalkogenocarbonylfunktion bewirken sollte.

2. Ergebnisse

Ausgehend von Diferrocenylketon [8,9] gelingt die quantitative Thionierung zu Diferrocenylthioketon **1a** mittels Tetraphosphordecasulfid, das durch Zusatz von Natriumhydrogencarbonat aktiviert ist [10]. Die Reaktionsdauer kann dabei durch Ultraschall erheblich verringert werden (Schema 2). Im Verlauf dieser Arbeit wurde eine ähnliche Synthese von **1a** mit Lawesson-Reagenz als Thionierungsmittel publiziert [11], allerdings in schlechterer Ausbeute und kleinerem Maßstab. **1a** ist eine luftstabile, blau gefärbte Verbindung, deren analytische und spektroskopische Daten (Tab. 1 und 2) in guter Übereinstimmung mit den in Lit. [11] berichteten stehen.



Schema 2. Darstellung von **1a–1c**, **2ad–2bf**, **3** (Fc = Ferrocenyl, Me = Methyl, THF = Tetrahydrofuran).

Eine analoge Selenierung von Diferrocenylketon mittels Tetraphosphordecaselenid zu Diferrocenylselenoketon **1b** gelingt nicht; zur erfolgreichen Synthese von **1b** (Schema 2) eignet sich jedoch Bis(dimethyl-

TABELLE 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **1a**, **2ad**, **2af**, **2bf**, **3**

| Verb. | IR ^a | UV-VIS ^b | ¹ H-NMR ^c | ¹³ C{ ¹ H}-NMR ^c |
|------------|--|---|---|--|
| 1a | 1591w, 1499w, 1261m, 1180w, 1100m, 1025m, 800m | 543(3.32) 346(3.73) 311(4.02) 260(3.91) | 3.85(S, 10H, unsubst. Cp) 4.34(pseudo-T, 4H, subst. Cp) 4.85(pseudo-T, 4H, subst. Cp) | 71.76(unsubst. Cp) 73.00(subst. Cp, C(2,5)) 73.13(subst. Cp, C(3,4)) 90.94(subst. Cp, C(1)) 237.83(C=S) |
| 2ad | 2030s, 1980w, 1940s, 1889m, 1448s, 1430m, 1252m, 1062m, 1025m, 879m, 828m, 660s | 540(< 3.0) 280(4.42) 237(5.06) | 4.21(S, 10H, unsubst. Cp) 4.85(pseudo-T, 4H, subst. Cp) 5.26(pseudo-T, 4H, subst. Cp) | ^d |
| 2af | 2035s, 1980w, 1938s, 1900m, 1450w, 1250m, 1110m, 1062m, 1006m, 830m | 528(3.67) 340(4.22) 249(4.79) 228(4.78) | 4.28(S, 10H, unsubst. Cp) 4.98(pseudo-T, 4H, subst. Cp) 5.38(pseudo-T, 4H, subst. Cp) | 71.79(unsubst. Cp) 72.84(subst. Cp, C(2,5)) 74.34(subst. Cp, C(3,4)) 90.02(subst. Cp, C(1)) 197.96(<i>cis</i> -C'O) 201.86(<i>trans</i> -C'O) 231.50(C=S) |
| 2bf | 2031s, 1978w, 1935s, 1898m, 1446m, 1430m, 1387w, 1314w, 1248m, 1110m, 1052m, 1009m, 830m | 538(< 3.0) 354(4.16) 243(4.72) 227(4.76) | 4.31(S, 10H, unsubst. Cp) 5.08(pseudo-T, 4H, subst. Cp) 5.41(pseudo-T, 4H, subst. Cp) | 73.13(unsubst. Cp) 74.73(subst. Cp, C(2,5)) 78.39(subst. Cp, C(3,4)) 94.87(subst. Cp, C(1)) 199.49(<i>cis</i> -C'O) 202.51(<i>trans</i> -C'O) 237.19(C=Se) |
| 3 | 3460m, 3338w, 2039s, 1982w, 1930s, 1905sh, 1610s, 1319m, 1260m | 369(3.82) 243(4.74) 224(4.64) 212(4.63) | 2.66(S, 3H, CH ₃) 7.70(br, 1H, OH) | 29.63(C'CH ₃) 197.35(C=O-H) 201.19(<i>cis</i> -C'O) 203.88(<i>trans</i> -C'O) |

^a [cm⁻¹]; KBr (**1**, **2a**), gelöst in CH₂Cl₂ (**2b**, **3**). ^b [nm]; gelöst in Hexan, log ε in Klammern. ^c [ppm]; gelöst in CD₂Cl₂; Cp = Cyclopentadienyl. ^d Wegen rascher Zersetzung in Lösung nicht meßbar.

aluminum)selenid [12], das *in situ* durch Transmetalierung von Bis(tributylstannyl)selenid mit Trimethylaluminium hergestellt wird. Der Fortgang der Selenierung läßt sich leicht an der zunehmenden Blaufärbung der Reaktionsmischung verfolgen, allerdings gelingt es nicht, das zwar thermisch stabile aber sehr luftempfindliche **1b** in Reinsubstanz zu isolieren, da die von der Synthese herrührenden Zinn- und Aluminium-Verbindungen durch Chromatographie nicht vollständig abtrennbar sind. Demzufolge ist eine Angabe über die Ausbeute und die spektroskopischen Daten von **1b** unter diesen Bedingungen nicht möglich.

Die Synthese von Diferrocenyltelluroketon **1c** erfolgt analog zur Darstellung von **1b** aus Diferrocenylketon und Bis(dimethylaluminum)tellurid [13]. Die resultierende blauviolette Reaktionsmischung ist bei Raumtemperatur unter Luftausschluß einige Stunden stabil, bei erhöhter Temperatur (90°C) erfolgt jedoch quantitative Redoxdisproportionierung zu elementarem Tellur als Metallspiegel und Tetraferrocenylethen (Fc)₂C=C(Fc)₂, über dessen unabhängige Synthese und Eigenschaften an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden wird; eine vorläufige Mitteilung ist publiziert [14]. **1c** ist äußerst luftempfindlich, so wie bei **1b** tritt bei Zutritt von Luft sofortige Rückreaktion zu Diferrocenylketon ein. Obwohl **1c** nach unserem Wissen das einzige bei Raumtemperatur einigermaßen stabile Telluroketon ist, scheiterte bisher die Reindarstellung aus den gleichen synthesebedingten Gründen wie beim Selenoketon **1b**.

Die Chalkogenoketone **1a**, **1b** und **1c** verhalten sich wie erwartet: abnehmende thermische Stabilität, zunehmende Reaktivität und zunehmende Farbvertiefung im Sinne einer Rotverschiebung der $n \rightarrow \pi^*$

Absorption [4] der Chalkogenocarbonylfunktion (**1a**: $\lambda_{\max} = 543 \text{ nm}$; Tab. 1).

Die Koordinationschemie von Thioketonen ist aufgrund der leichten Zugänglichkeit und der Stabilität der freien Liganden gut untersucht [3,15–19], während η^1 -Selenoketon- und η^1 -Telluroketon-Komplexe bisher nur durch Aufbau des Chalkogenoketonliganden durch Insertion von Selen bzw. Tellur in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung von [Bisarylcarben]pentacarbonylchrom- und -wolfram-Komplexen realisiert werden konnten [20–22]; daneben sind auf ähnliche Weise hergestellte einkernige und zweikernige Komplexe, in denen die Tellurocarbonylfunktion verbrückend vorliegt, darstellbar (siehe Litn. 4–10 in Ref. 22). In diesem Zusammenhang war die Untersuchung der Reaktivität der Bisferrocenylchalkogenoketone **1a**, **1b** und **1c** von Interesse (Schema 2): Durch Ligandenaustausch lassen sich aus photochemisch erzeugtem [Tetrahydrofuran]pentacarbonyl-Chrom(0), -Molybdän(0)- bzw. -Wolfram(0) die Komplexe **2ad**, **2af** und **2bf** darstellen. Die Stabilisierung der Chalkogenocarbonylketone durch Koordination an eine (CO)₅M-Gruppe mit M = Cr, Mo, W folgt dem schon bei anderen Thioketonen [15,16] gefundenen Trend $W > Cr \gg Mo$; für die Diferrocenylchalkogenoketone **1a–1c** lassen sich die beiden stabilen Wolframkomplexe **2af** (neben **3**, siehe unten) und **2bf** isolieren, während der Chromkomplex **2ad** zwar isolierbar, jedoch in Lösung instabil ist und sich daher einer genaueren ¹³C-NMR-spektroskopischen Charakterisierung entzieht (Tab. 1, Tab. 2). Die Molybdänkomplexe sind generell zu thermolabil, um auf konventionelle Weise in Substanz isoliert zu werden. Mit **1c** als Liganden verlaufen die Reaktionen nicht im Sinne einer Komplexbildung; statt dessen

TABELLE 2. Charakterisierung der Verbindungen **1a**, **2ad**, **2af**, **2bf**, **3**

| Verbindung | Summenformel | Massenspektrum ^a | Analyse (%) ^b | | Schmelzpunkt ^c |
|------------|--|---|--------------------------|--------|---------------------------|
| | Molmasse | | C | H | |
| 1a | C ₂₁ H ₁₈ Fe ₂ S | M ⁺ : 414(44) | 59.59 | 4.35 | 148 |
| | 414.13 | M ⁺ – S: 382(1) M ⁺ – CpFe: 293(6) | (60.87) | (4.38) | |
| 2ad | C ₂₆ H ₁₈ CrFe ₂ O ₅ S | M ⁺ – Cr(CO) ₅ : 414(30) | 51.21 | 3.06 | 75 ^d |
| | 606.18 | | (51.52) | (2.99) | |
| 2af | C ₂₆ H ₁₈ Fe ₂ O ₅ SW | M ⁺ – W(CO) ₅ : 414(22) | 42.10 | 2.48 | 167 ^d |
| | 738.03 | | (42.31) | (2.46) | |
| 2bf | C ₂₆ H ₁₈ Fe ₂ O ₅ SeW | M ⁺ – 5 CO: 645(18) | 38.65 | 2.78 | 177 ^d |
| | 784.94 | M ⁺ – 5 CO, – Se: 567(25) | (39.65) | (2.31) | |
| 3 | C ₇ H ₄ O ₆ SW | M ⁺ : 400(47) | 21.39 | 1.18 | 96 |
| | | M ⁺ – 1 CO: 372(0.4) | (21.02) | (1.01) | |
| | | M ⁺ – 2 CO: 344(19) | | | |
| | | M ⁺ – 3 CO: 316(56) | | | |
| | | M ⁺ – 4 CO: 288(46) | | | |
| | | M ⁺ – 5 CO: 260(37) | | | |

^a m/e (Intensität in %). ^b In Klammern berechneter Wert. ^c Unkorrigierter Wert. ^d Zersetzung.

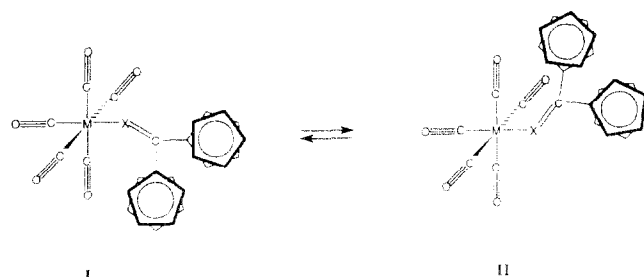
erfolgt quantitative Detellurierung und Bildung von Tetraferrocenylethen in völliger Analogie zur Thermolyse des freien Liganden (siehe oben).

3. Spektroskopie der Komplexe **2ad**, **2af**, **2bf** (Tab. 1)

Die IR-Spektren von **2ad**, **2af**, **2bf** zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich ($1850\text{--}2125\text{ cm}^{-1}$) die für eine lokale C_{4v} -Symmetrie zu erwartenden vier Banden $A_1(2)$, B_1 , E , $A_1(1)$; vergleichbar mit den Schwingungen von Diphenylchalkogenoketon-Komplexen $[(C_6H_5)_2C=X][M(CO)_5]$ mit $X = S, Se, Te$ und $M = Cr, W$ [15,20,21]. Die für einen unsubstituierten Cyclopentadienyling charakteristischen Schwingungen [9] bei 1000 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} treten in den Komplexen bei 1062 cm^{-1} , 1025 cm^{-1} (**2ad**); 1110 cm^{-1} , 1006 cm^{-1} (**2af**); 1110 cm^{-1} , 1009 cm^{-1} (**2bf**) auf. Die $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Bande findet sich bei 1252 cm^{-1} (**2ad**) bzw. 1250 cm^{-1} (**2af**), in guter Übereinstimmung mit der $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Schwingung in Pentacarbonylwolframkomplexen des Thioacetons (1255 cm^{-1}) und des Thiobenzophenons (1250 cm^{-1}) [16]. Die Änderung der $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Bande von Thioketonen bei Koordination an ein Übergangsmetallcarbonylfragment beträgt *ca.* minus 15 cm^{-1} [16], demzufolge ist die Absorption bei 1261 cm^{-1} in **1a** der $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Schwingung im freien Diferrocenylthioketon zuzuordnen.

In den UV-VIS-Spektren der tiefblau gefärbten Komplexe wird das erste Absorptionsmaximum (528 nm bis 540 nm) bei ähnlichen Wellenlängen wie bei den freien Liganden beobachtet.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind die Signallagen der Ferrocenylprotonen der Komplexe **2ad** und **2af** durch die Koordination an die $M(\text{CO})_5$ -Gruppe im Vergleich zu den Verschiebungen im freien Thioketon **1a** leicht entschirmt. Bei Raumtemperatur ist für die beiden Ferrocenylreste der Liganden jeweils nur ein Satz von chemischen Verschiebungen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zu beobachten. Daher entsprechen



Schema 3.

diese gemittelten Signallagen einer auf der NMR-Zeitskala raschen gegenseitigen Umwandlung der beiden Isomeren **I** und **II**, entweder durch Rotation um die $\text{C}=\text{X}$ -Bindung oder durch Inversion am X -Atom (Schema 3): Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Resonanz der Chalkogenocarbonylgruppe wird bei 231.5 ppm (**2af**) bzw. 237.2 ppm (**2bf**) gefunden, also unterscheiden sich die spektroskopischen Eigenschaften des freien Thioketons **1a** ($\delta_{\text{C}=\text{S}} = 237.8\text{ ppm}$) und der Chalkogenocarbonylkomplexe nicht signifikant. Ähnliche Befunde wurden bei den vergleichbaren Diphenylchalkogenoketon-Komplexen $[(C_6H_5)_2C=X][M(CO)_5]$ mit $X = S, Se, Te$ und $M = Cr, W$ [15,20,21] festgestellt.

Die spektroskopischen Daten belegen somit eine η^1 -Koordination des Diferrocenylchalkogenoketonliganden, *d.h.* der Ligand ist über eines seiner beiden freien Elektronenpaare an die Pentacarbonylmetall(0)-Einheit, deren lokale Symmetrie C_{4v} , entspricht, koordiniert. Eine versuchte Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **2ad** konnte aufgrund zu starker Zersetzung des Kristalls im Röntgenstrahl ($\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung) nicht erfolgreich abgeschlossen werden.

4. Struktur und Spektroskopie der Verbindung **3**

Bei der Reaktion von [Tetrahydrofuran][penta-carbonyl-Wolfram(0)] mit Diferrocenylthioketon **1a**

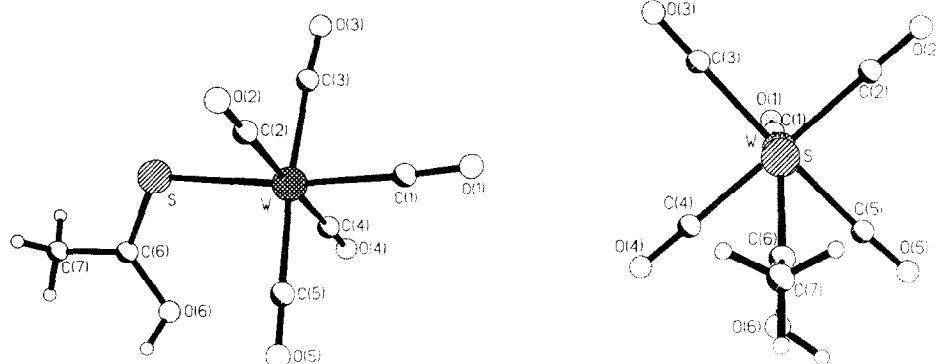
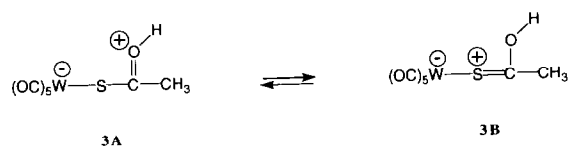


Abb. 1. Struktur von **3** im Festkörper.

werden unerwarteterweise zwei Produkte erhalten (Schema 2). Neben dem blauen Thioketonkomplex **2af** (35% Ausbeute) entsteht eine gelbe Verbindung **3** (56% Ausbeute), deren Struktur durch Röntgenstrukturanalyse gesichert werden konnte (Abb. 1, Tab. 3). **3** ist ein Pentacarbonylwolfram(0)-Komplex, dessen Thioacetat-Ligand in protonierter Form vorliegt. Vergleichbare, allerdings nur spektroskopisch charakterisierte literaturbekannte Komplexe [23,24] entsprechen der korrespondierenden Base, *d.h.* einem anionischen Thioacetat-Pentacarbonylwolfram(0)-Komplexanion, *z.B.* in $[(C_6H_5)_3P)_2N]^+[H_3C-C(=O)SW(CO)_5]^-$. In **3** sind die CO-Liganden um das W-Atom leicht verzerrt oktaedrisch angeordnet mit einem durchschnittlichen Winkel $C_{axial}-W-C_{äquatorial}$ von 88.5° . Der über das S-Atom gebundene protonierte Thioacetat-Ligand steht in einer Position im C(4)-W-C(5)-Quadranten, die Atome S, C(6), O(6), C(7) liegen annähernd auf einer Spiegelebene (bezüglich der $W(CO)_5$ -Gruppe) normal auf die C(4)-W-C(5)-Ebene (Abb. 1). Der W-S-Abstand von 254.8(5) pm entspricht dem Erwartungsbereich von 253 bis 258 pm [25]. Die sp^2 -Hybridisierung des Thioacetat-Kohlenstoffs C(6) zeigt sich in der Koplanarität des Atoms C(6) mit seinen Bindungspartnern O(6), C(7), S und in den Bindungswinkeln von $123.8(17)^\circ$ bis $117.5(17)^\circ$ (Tab. 3). Die positive Ladung im protonierten Thioacetat-Liganden ist gemäß den beiden Resonanzstrukturen **3A** und **3B** (Schema 4) delokalisiert; gegenüber einem Bindungsabstand von 175.5 pm für eine $C(sp^2)-S$ -Einfachbindung [26] ist der Abstand S-C(6) auf 165.4(20) pm verkürzt, während der Bindungsabstand von 136.4(19) pm für C(6)-O(6) zwischen den Werten für eine C-O-Einfachbindung und einer C=O-Doppelbindung liegt.



Schema 4.

Die spektroskopischen Daten der Verbindung **3** (Tab. 1) stehen im Einklang mit der Röntgenstrukturanalyse. Im IR-Spektrum zeigen sich die vier CO-Schwingungen der $W(CO)_5$ -Gruppe (2039, 1982, 1930, 1905 cm^{-1}), die OH-Schwingung des protonierten Thioacetats $> 3000\text{ cm}^{-1}$, und die $\nu(C=O)$ -Bande des protonierten Thioacetats, welche bei einer ähnlichen Wellenzahl wie im unprotonierten Komplexanion $[H_3C-C(=O)SW(CO)_5]^-$ ($\nu(C=O) = 1604\text{ cm}^{-1}$) [23] auftritt. Das saure Proton ist im 1H -NMR-Spektrum als breites Signal bei 7.70 ppm sichtbar. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird die Resonanz des Thioacetat-Kohlenstoffs C(6) durch die Protonierung bei 197.35 ppm beobachtet, im Vergleich dazu ist das Signal in der korrespondierenden Base $[H_3C-C(=O)SW(CO)_5]^-$ bei 204.9 ppm lokalisiert [23].

Ungeklärt ist die Herkunft der Thioacetylgruppe. Denkbar wäre eine Insertion des Schwefels aus dem Diferrocenylthioketon **1a** in eine W-CO-Bindung des [Tetrahydrofuran][$W(CO)_5$]. Die Methylgruppe könnte aus dem koordinierten THF oder aus dem Thiocarbonylkohlenstoff des Thioketons **1a** unter Beteiligung von THF als Reduktionsmittel stammen, jedoch bleibt die Bildungsweise der Thioacetylgruppe offen. Die Protonierung des Liganden geschieht mit großer Wahrscheinlichkeit bei der wässrigen Aufarbeitung der Verbindung **3**.

5. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in absolutierten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter Argon Schutzgasatmosphäre in Schlenkkolben durchgeführt. Diferrocenylketon [8,9], Bis(tributylstannyl)-selenid (analog nach [13]) und -tellurid [13] wurden nach Literaturmethoden synthetisiert. Als Ultraschallquelle diente ein Bad der Type Bandelin SONOREX SUPER RK 255H; photochemische Reaktionen wurden in einem 500 ml Photoreaktor (HG-Hochdrucklampe, Fa. Hanau, 500 W) durchgeführt.

IR-Spektren: Perkin Elmer 580; UV-VIS: Hitachi U 2000; Massenspektren: Varian CH-7, Ionisierungsenergie 70 eV, direkter Probeneinlaß; NMR-Spektren: Bruker AC 200 (Standard 1H : TMS intern, ^{13}C : CD_2Cl_2 , $\delta = 53.8\text{ ppm}$); CHN-Analysen: Mikroanalytisches Institut der Universität Wien.

TABELLE 3. Abstände (pm) und ausgewählte Winkel (Grad) der Verbindung **3**^a

| | | | |
|-----------|-----------|----------------|-----------|
| W-S | 254.8(5) | S-W-C(1) | 172.6(5) |
| W-C(1) | 200.4(18) | S-W-C(2) | 86.2(5) |
| W-C(2) | 206.6(16) | S-W-C(3) | 88.1(5) |
| W-C(3) | 205.7(16) | S-W-C(4) | 93.5(5) |
| W-C(4) | 205.2(14) | S-W-C(5) | 98.3(5) |
| W-C(5) | 207.8(17) | W-S-C(6) | 114.4(7) |
| C(1)-O(1) | 113.7(23) | S-C(6)-O(6) | 123.8(17) |
| C(2)-O(2) | 114.1(20) | S-C(6)-C(7) | 118.5(12) |
| C(3)-O(3) | 112.2(21) | O(6)-C(6)-C(7) | 117.5(17) |
| C(4)-O(4) | 111.9(18) | | |
| C(5)-O(5) | 111.3(21) | | |
| S-C(6) | 165.4(20) | | |
| C(6)-O(6) | 136.4(19) | | |
| C(6)-C(7) | 148.7(31) | | |

^a Standardabweichungen der letzten jeweils angegebenen Dezimalen in Klammern.

Verwendete Abkürzungen: IR: s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter; NMR: S = Singulett, T = Triplett, br = breit.

5.1. Darstellung von Diferrocenylthioketon **1a**

Zu 30 ml absolutem Acetonitril werden unter Argon 0.50 g (1.25 mmol) Diferrocenylketon, 0.83 g (1.90 mmol) Tetraphosphordecasulfid und 0.63 g (15 mmol) Natriumhydrogencarbonat gegeben. Das tiefblaue Reaktionsgemisch wird 3 Std. bei Raumtemperatur im Ultraschallbad beschallt. Nach Abziehen des Acetonitrils im Hochvakuum wird der Rückstand in Methylenchlorid gelöst, filtriert und das Methylenchlorid am Rotavapor abgezogen. Die weitere Reinigung erfolgt durch Filtration über eine kurze (etwa 10 cm) Aluminiumoxid-Säule (Alox 90 neutral, Aktivitätsstufe III, Fa. Merck). Als Lösungs- bzw. Laufmittel wird ein Gemisch aus Methylenchlorid und n-Hexan im Verhältnis 2:1 (V:V) verwendet. Ausbeute: 0.51 g (98.0%) blauschwarzes, luftstabiles Pulver (Tab. 2).

5.2. Darstellung von Diferrocenylselenoketon **1b** und Diferrocenyltelluroketon **1c**

1.43 g (3.3 mmol) Bis(tributylstannyl)selenid bzw. 1.57 g (3.27 mmol) Bis(tributylstannyl)tellurid gelöst in 30 ml absolutem Toluol, werden unter Argon zu 3.85 ml (7.7 mmol) einer 2.0 molaren Lösung von Trimethylaluminium in Toluol gegeben. Nach 15 Std. Rühren bei 90°C wird das Toluol im ölpumpenvakuum abgezogen und der weiße Rückstand in 30 ml absolutem Dioxan aufgenommen. Zu dieser Lösung von Bis(trimethylaluminium)-selenid bzw. -tellurid wird 0.65 g (1.63 mmol) Diferrocenylketon gegeben, nach 6 Std. Rühren bei 110°C (für **1b**) bzw. bei 20°C (für **1c**) resultiert eine intensiv blauviolette Lösung von **1b** bzw. **1c**. Aufgrund der Labilität beider Verbindungen wird auf eine Isolierung verzichtet und die Lösungen werden sofort weiter verwendet.

5.3. Darstellung der Komplexe $[(Fc)_2C = S][M(CO)_5]$ **2ad** ($M = Cr$), **2af** ($M = W$) und $[H_3C-C(=OH)-S][W(CO)_5]$ **3**

1.70 g (7.7 mmol) Chromhexacarbonyl bzw. 0.51 g (1.4 mmol) Wolframhexacarbonyl werden in 400 ml Tetrahydrofuran gelöst und im ausgeheizten Photoreaktor drei Stunden bestrahlt. Zu der resultierenden gelben Lösung von Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)-Chrom(0) bzw. -Wolfram(0) werden unter Argon 0.35 g (0.85 mmol) Diferrocenylthioketon gegeben. Die dunkelgrüne ($M = Cr$) bzw. blaue ($M = W$) Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wird das Tetrahydrofuran im Vakuum abgezogen und der dunkelgrüne ($M = Cr$) bzw. blaue ($M = W$) Rückstand zur möglichst vollständigen Entfernung von

überschüssigem Metallcarbonyl über Nacht am Hochvakuum evakuiert. Umkristallisation aus n-Hexan liefert 0.5 g (97%) Chrom-Komplex **2ad** in Form von dunkelblauen Nadeln (Tab. 2); zur Aufarbeitung des Wolframkomplexes **2af** wird das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Fa. Merck) mit Methylenchlorid-n-Hexan im Verhältnis 3:1 (V:V) als Laufmittel getrennt. Als erste Komponente eluiert man die blaue Verbindung **2af**, als zweite Komponente die gelbe Verbindung **3**. Bei beiden Verbindungen führt Kristallisation aus n-Hexan zu analysereinen Kristallen von **2af** (0.22 g; 35%) und **3** (0.19 g; 56%; bezogen auf eingesetztes Thioketon) (Tab. 2).

5.4. Darstellung des Komplexes $[(Fc)_2C = Se][W(CO)_5]$ **2bf**

0.98 (2.8 mmol) Wolframhexacarbonyl, gelöst in 400 ml absolutem THF, werden im ausgeheizten Photoreaktor 3 Std bestrahlt. Zu der gelben Lösung von Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)-Wolfram(0) gibt man die blaue Diferrocenylselenoketon-Lösung (siehe oben), rührt 40 Min bei Raumtemperatur, zieht das Lösungsmittelgemisch im Ölpumpenvakuum ab, und trocknet den Rückstand 3 Std im Hochvakuum. Das Produkt wird über eine Flash-Säule (Kieselgel 60, Fa. Merck; Laufmittelgemisch Methylenchlorid-n-Hexan im Verhältnis 2/1) chromatographiert. Umkristallisation aus Methylenchlorid-n-Hexan ergibt 0.62 g (49%) **2bf** als blaues, luftstabiles Pulver (Tab. 2).

5.5. Versuch der Darstellung eines Diferrocenyltelluroketonkomplexes $[(Fc)_2C = Te][M(CO)_5]$ ($M = Cr, Mo$ oder W)

Eine analoge Reaktionsführung wie für **2bf** führt—auch bei tiefen Temperaturen—zu keinem isolierbaren Komplex, stattdessen zersetzt sich **1c** unter Detellurierung zu nicht weiter untersuchten Produkten, die kein Tellur mehr enthalten. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 90°C ergibt—mit oder ohne Metallcarbonyl—quantitativ elementares Tellur als Metallspiegel und Tetraferrocenylethylen (siehe Text).

5.6. Röntgenstrukturanalyse von $[H_3C-C(=OH)-S][W(CO)_5]$ **3**

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Kristallisation aus n-Hexan erhalten: $C_7H_4O_6SW$; $M = 400.0$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 1076.0(2)$, $b = 1026.0(2)$, $c = 1133.0(2)$ pm, $\beta = 116.80(3)^\circ$, $V = 1116.4(6) \cdot 10^6$ pm³, $D(\text{berechnet}) = 2.380$ Mg m⁻³, $T = 293$ K, 2θ -Bereich $7.0^\circ < 2\theta < 45^\circ$, scan-Geschwindigkeit (variabel, °/min) $2.00 < \omega < 29.30$, 2252 unabhängige Reflexe ($I > 3\sigma$). Die Messung erfolgte auf einem Siemens R3m/V Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm),

Graphitmonochromator. Die Struktur wurde mittels des Programms Siemens SHELXTL PLUS (PC-Version) [27] durch direkte Methoden gelöst und verfeinert. H-Atome wurden an berechnete Positionen gesetzt, alle nicht-H-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert: $R_1 = 6.23\%$, $R_2 = 6.28\%$, (Goodness-of-Fit 1.94). Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tab. 3 angegeben. Weitere Angaben zur Kristalluntersuchung, Tabellen der Bindungsabstände, bindungswinkel, Atomkoordinaten mit äquivalenten Auslenkungsparametern, anisotrope Auslenkungsparameter, beobachtete und berechnete Strukturparameter, sind von den Autoren erhältlich.

Dank

Wir danken dem Fond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF), Wien, Austria, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 F. Duus, in D.H.R. Barton and W.D. Ollis (eds.), *Comprehensive Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1979, Part 11.22.
- 2 J.D. Coyle, *Tetrahedron*, **41** (1985) 5393.
- 3 L. Linford and H.G. Raubenheimer, *Adv. Organomet. Chem.*, **32** (1991) 1.
- 4 F.S. Guziec, Jr., in S. Patai (ed.), *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 2, John Wiley & Sons Ltd, 1987, chap. 4.
- 5 K.J. Irgolic, in D. Klamann (ed.), *Houben Weyl Vol. E12b*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1990, pp. 514.
- 6 M.F. Lappert and T.R. Martin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 635.
- 7 W.E. Watts, *J. Organomet. Chem. Libr.*, **7** (1979) 399.
- 8 S.I. Goldberg, *J. Org. Chem.*, **25** (1960) 482.
- 9 M.D. Rausch, E.O. Fischer and H. Grubert, *J. Am. Chem. Soc.*, **82** (1960) 76.
- 10 J.W. Scheeren, P.H. Ooms and R.J.F. Nivard, *Synthesis*, (1973) 149.
- 11 M. Sato and M. Asai, *J. Organomet. Chem.*, **430** (1992) 105.
- 12 M. Segi, T. Koyama, T. Nakajima, S. Suga, S. Murai and N. Sonada, *Tetrahedron Lett.*, **30** (1989) 2095.
- 13 M. Segi, T. Koyama, Y. Takata, T. Nakajima and S. Suga, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 8749.
- 14 M. Andre, B. Bildstein and P. Denifl, *15th Int. Conf. Organometallic Chemistry, Warsaw, Aug. 9–14, 1992*, Poster: Preparative HPLC-Separation of Tetraferrocenylethylene.
- 15 J.A. Gladysz and R.W. Avakian, *Syn. React. Inorg. Metal-Organ. Chem.*, **5** (1975) 247.
- 16 R.G.W. Gingerich and R.J. Angelici, *J. Organomet. Chem.*, **132** (1977) 377.
- 17 B.A. Karcher and R.A. Jacobson, *J. Organomet. Chem.*, **132** (1977) 387.
- 18 G. Dettlav, U. Behrens and E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **152** (1978) 95.
- 19 H. Fischer and R. Märkl, *Chem. Ber.*, **115** (1982) 1349.
- 20 H. Fischer and S. Zeuner, *Z. Naturforsch.*, **38B** (1983) 1365.
- 21 H. Fischer and S. Zeuner, *J. Organomet. Chem.*, **252** (1983) C63.
- 22 H. Fischer, A. Früh and C. Troll, *J. Organomet. Chem.*, **415** (1991) 211.
- 23 R.G.W. Gingerich and R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 5604.
- 24 D.J. Darensbourg and A. Rokicki, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 349.
- 25 S.W. Kirtley, in G. Wilkinson (ed.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1982, chap. 28.1, p. 1285.
- 26 W.A. Dollase, *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965) 979.
- 27 G.M. Sheldrick, SHELXTL PLUS, Göttingen, 1988.