

JOM 23638

Komplexchemie perhalogenierter Cyclopentadiene und Alkine

XIII *. Darstellung, Reaktionen und Strukturen
von $[C_5Cl_4M]Mn(CO)_3$ ($M = Mn(CO)_5, Au(PPh_3)$) **

Karlheinz Sünkel und Uwe Birk

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Meiserstr. 1, W-8000 München 2 (Deutschland)

(Eingegangen den 15. Februar 1993)

Abstract

$[C_5Cl_4Br]Mn(CO)_3$ reacts with butyllithium and $Mn(CO)_5Br$ or $Au(PPh_3)Cl$ to give the bimetallic cyclopentadienyl-bridged complexes $[C_5Cl_4Mn(CO)_5]Mn(CO)_3$ (1) and $[C_5Cl_4Au(PPh_3)]Mn(CO)_3$ (2), respectively. The molecular structures of 1 and 2 show no or very weak interactions between the metal centers. 1 reacts with BuLi and $Au(PPh_3)Cl$ in a formal substitution reaction to give 2. PPh_3 replaces one CO ligand in 1 to yield $[C_5Cl_4[Mn(CO)_4(PPh_3)]]Mn(CO)_3$ (3).

Zusammenfassung

$[C_5Cl_4Br]Mn(CO)_3$ reagiert mit Butyllithium und $Mn(CO)_5Br$ oder $Au(PPh_3)Cl$ zu den bimetallicen Cyclopentadienyl-verbrückten Komplexen $[C_5Cl_4Mn(CO)_5]Mn(CO)_3$ (1) bzw. $[C_5Cl_4Au(PPh_3)]Mn(CO)_3$ (2). Die Molekülstrukturen von 1 und 2 zeigen keine oder nur sehr schwache Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren. 1 reagiert mit BuLi und $Au(PPh_3)Cl$ in einer formalen Substitutionsreaktion zu 2, während durch PPh_3 ein Carbonylligand ersetzt wird und $[C_5Cl_4[Mn(CO)_4(PPh_3)]]Mn(CO)_3$ (3) gebildet wird.

1. Ergebnisse und Diskussion

Bimetallische Komplexe werden wegen ihrer Bedeutung in katalytischen Prozessen, sowohl in der Technik als auch in der Natur, seit langem intensiv untersucht [2]. Eine wichtige Untergruppe dieser Verbindungen stellen die kohlenwasserstoffverbrückten Komplexe dar [3]. Benzolliganden, die als σ, π -Brücken zwischen zwei Organometallfragmenten wirken, sind dabei in den letzten Jahren besonders intensiv untersucht worden [4,5]. Schon lange bekannt sind hingegen Metallocene, die ein weiteres Metall σ -gebunden an den Cyclopentadienylring enthalten [6]. Übergangsmetall σ -Aryl-

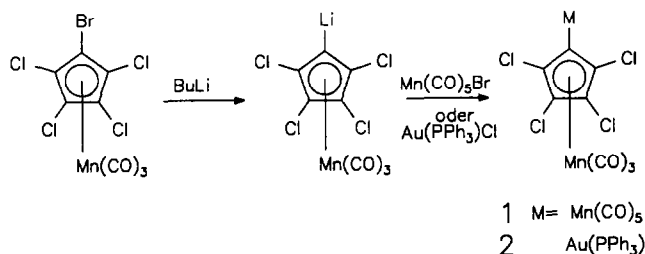
Verbindungen sind besonders stabil, wenn es sich um perhalogenierte, insbesondere perchlorierte Arylreste handelt [7]. Dies wird unter anderem auch auf den schützenden sterischen Effekt der benachbarten großen Chlor-Substituenten zurückgeführt. Der Einfluß solcher stabilisierender Halogen-Substituenten auf die σ -Bindung eines π -koordinierten Cyclopentadienylrings an ein weiteres Metall wurde zwar schon lange diskutiert [8], aber lediglich mit Monochlormetalloenen untersucht [9]. Im Rahmen unserer Arbeiten über perhalogenierte Cyclopentadienyl-Komplexe berichten wir hier über den Einfluß eines perchlorierten Cyclopentadienylrings auf die Bildung von σ -Cymantrenyl-Komplexen des Mangans und des Golds.

Wie von uns schon mehrfach beschrieben [10], reagiert $[C_5Cl_4Br]Mn(CO)_3$ mit Butyllithium unter Brom-Lithium-Austausch. Nach Zugabe von $Mn(CO)_5Br$ bzw. $Au(PPh_3)Cl$ und Aufarbeitung lassen sich in hohen Ausbeuten die bimetallicen Cyclo-

Correspondence to: Dr. K. Sünkel.

* XII. Mitteilung siehe Lit. 1.

** Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. H. Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet.



Schema 1.

tadienyl-Verbrückten Komplexe 1 und 2 erhalten (Schema 1).

Von beiden Komplexen haben wir die Strukturen im Kristall bestimmt (Abb. 1 und 2). Innerhalb des Cyclopentadienylrings ist keine Verzerrung zu beobachten, die Abweichung von der Planarität ist mit durchschnittlich etwa 0.9 pm bei beiden Verbindungen gering, obwohl in 1 eine leichte Faltung des Rings entlang der Verbindungslinie C4–C7 (2.3°) zu beobachten ist, in deren Konsequenz der Abstand Mn1–C8 signifikant größer ist als die übrigen Mn1–Ringkohlenstoff-abstände. Das σ -gebundene Manganatom in 1

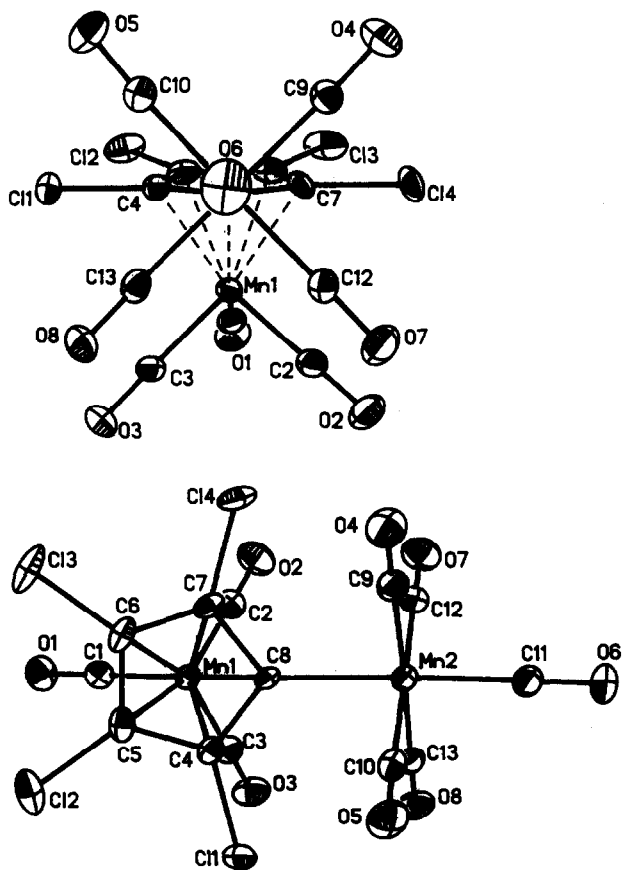


Abb. 1. Zwei Ansichten der Molekülstruktur von 1. Die thermischen Ellipsoide geben 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an.

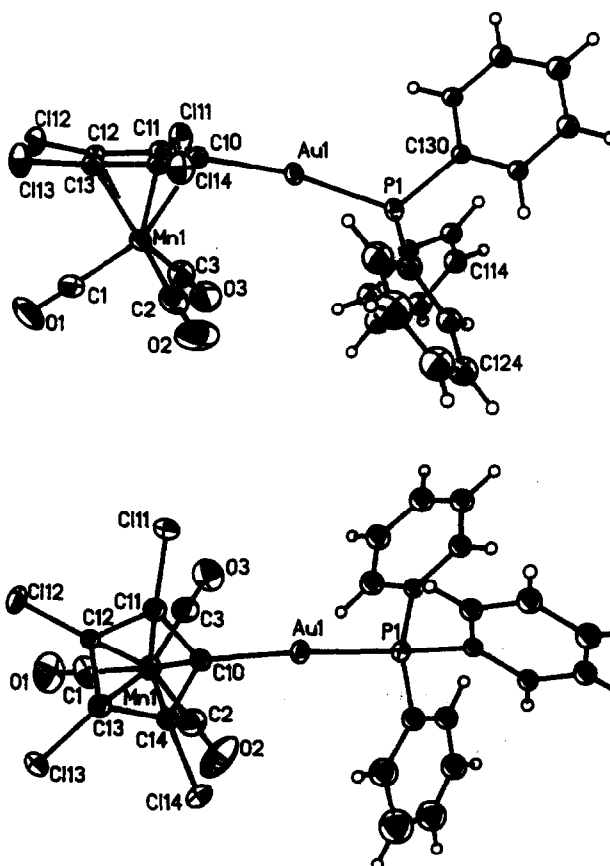


Abb. 2. Zwei Ansichten der Molekülstruktur von 2 (Molekül 1). Die thermischen Ellipsoide geben 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an.

befindet sich 41 pm von der Ringebene entfernt auf der zum Mn(CO)₃-rest distalen Seite (Abstand Mn1–Mn2 402 pm), während in 2 in den beiden unabhängigen Molekülen die Goldatome auf derselben Ringseite zu liegen kommen wie das Mangan (Ebenen-Abstände 40 bzw. 23 pm), was zu Mn–Au-Abständen von 355 bzw. 372 pm führt. Bei 1 kann man daher jede Wechselwirkung zwischen den beiden Metallen ausschließen, während man bei 2 eine wenn auch sehr schwache Wechselwirkung zwischen Mn und Au annehmen kann. Erwartungsgemäß ist das Ausweichen der *cis*-ständigen Carbonylliganden in 1 aus der Ringebene, sodaß die Wechselwirkung mit den α -ständigen Chlor-Substituenten minimiert wird. Eine Zusammenstellung wichtiger Bindungslängen und Winkel findet sich in den Tab. 1 und 2.

Bei der Synthese des Dimangan-Komplexes ergibt sich kein Hinweis auf die Bildung von Acylderivaten des Typs Cym–CO–Mn(CO)₃ (Cym = Cymantrenyl), wie sie von Lotz bei einer entsprechenden Reaktion mit (LiC₆H₄R)Cr(CO)₃ [11] und von Herberhold mit Lithium-Ferrocenyl [12] beobachtet wurde.

TABELLE 1. Wichtige Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) in 1

Mn1-C4	214.8(5)	Mn1-C5	214.0(5)	Mn1-C6	212.9(4)
Mn1-C7	212.7(4)	Mn1-C8	222.2(4)	C8-Mn2	209.0(4)
Mn2-C9	187.0(5)	Mn2-C10	186.6(6)	Mn2-C11	184.0(5)
Mn2-C12	184.7(6)	Mn2-C13	187.1(5)		
(C-Cl) _{av}	171.4	(C-C) _{av}	142.6		
C4-C8-C7	102.8(3)	C5-C4-C8	111.3(5)		
C6-C7-C8	110.8(5)	C8-Mn2-C11	178.7(3)		

1 reagiert mit PPh₃ unter CO-Substitution, wobei sich zwei Produktfraktionen isolieren lassen, die beide ähnliche Elementaranalysen ergeben übereinstimmend mit einer Formulierung Mn₂(C₅Cl₄)(CO)₇(PPh₃). Hiermit sind drei Isomere für das Produkt 3 möglich (Schema 2).

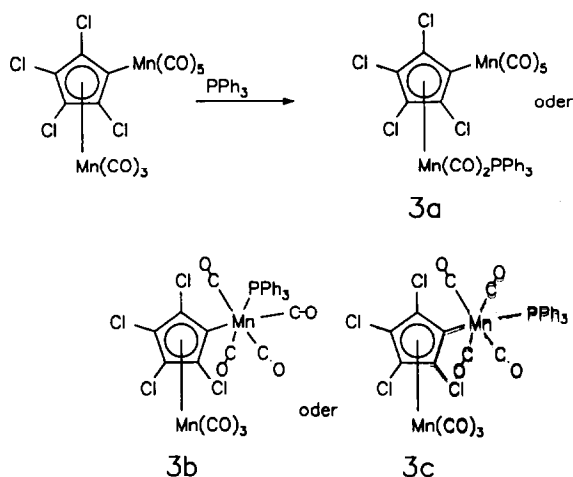
Die Hauptfraktion ist zu schlecht löslich, um ein ¹³C-NMR-Spektrum hinreichender Auflösung zu erhalten, um zwischen den Isomeren zu unterscheiden. Da allerdings [C₅Cl₄Br]Mn(CO)₃ thermisch nur schlecht mit PPh₃ reagiert [13], ist die Entstehung von 3a wenig wahrscheinlich. Aus sterischen Gründen sollte 3c stabiler sein als 3b, die Vielzahl der IR-ν(CO)-Banden spricht allerdings gegen die höhersymmetrische *trans*-Anordnung. Bei dem Nebenprodukt könnte es sich allerdings aufgrund der geringeren Anzahl der IR-Banden um 3c handeln.

Wir haben dann versucht, ausgehend von 1 und 2 polymetallische Komplexe darzustellen. Die Umsetzung von 1 und 2 mit Butyllithium und Au(PPh₃)Cl führt zum selben Produkt, nämlich 2. Dies ist vielleicht auf einen Austausch des σ-gebundenen Metalls gegen Lithium zurückzuführen. Da es uns aber nicht gelang, das Schicksal der abgespaltenen Mn(CO)₅ bzw. Au(PPh₃)₃-Gruppen herauszufinden, bleibt der Mechanismus dieser Reaktion vorläufig unklar.

Im Unterschied zu den Reaktionen an Chlorbenzol-Cr(CO)₃-Komplexen ist hier die Darstellung bis- oder höhersubstituierter Komplexe also nicht möglich. Wir wollen daher demnächst die höhere Reaktivität von Perbromcymantren für die Halogen-Metall-Austausch-Reaktion benutzen, um doch noch zu polymetallischen Cymantrenderivaten zu kommen.

TABELLE 2. Wichtige Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) in 2

Mn1-C10	217(2)	Mn1-C11	215(1)	Mn1-C12	216(1)
Mn1-C13	209(2)	Mn1-C14	214(2)	C10-Au1	208(2)
Mn2-C20	219(1)	Mn2-C21	215(2)	Mn2-C22	211(2)
Mn2-C23	213(2)	Mn2-C24	214(2)	C20-Au2	206(2)
(C-Cl) _{av}	171(2)				
P1-Au1-C10	170.1(4)	P2-Au ₂ -C20	177.2(6)		



Schema 2.

2. Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden, wenn nicht anders erwähnt, immer unter N₂ in absoluten N₂-gesättigten Lösungsmitteln in Schlenkrohr-Technik durchgeführt. Die verwendeten Reagenzien waren handelsübliche Produkte; für die Chromatographie wurde Kieselgel 60 von Merck benützt. Die eingesetzte "BuLi-Lösung" war 1.6 M in Hexan. Die Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Syntex-Nicolet Diffraktometer R3 durchgeführt (Mo K α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scan). Weitere experimentelle Daten zur Röntgenstrukturanalyse sind Tabelle 3 zu entnehmen. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt [14].

2.1. Tricarbonyl- η^5 (pentacarbonylmanganio-tetrachlorocyclopentadienyl)mangan. [C₅Cl₄[Mn(CO)₅]Mn(CO)₃ 1

421 mg [C₅Cl₄Br]Mn(CO)₃ (1.0 mmol) werden in 10 ml Et₂O gelöst und bei -78°C mit 0.625 ml BuLi-Lösung (1.0 mmol) versetzt. Nach 15 min Rühren gibt man 275 mg Mn(CO)₅Br (1.0 mmol) zu und bringt innerhalb von 4 h auf RT. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird mit 5 ml CH₂Cl₂ extrahiert, der Extrakt zur Hälfte eingengt und mit 15 ml Pentan überschichtet. Nach 18 h bei -30°C kristallisiert 1 in orangefelben Kristallen. Ausb. 466 mg (87%). IR: ν(CO) (CH₂Cl₂): 2132m, 2043vs, 2022sh, 1957s, br cm⁻¹. ¹³C-NMR (Aceton-d₆): δ = 223.8 (π-Mn(CO)); 210.0, 208.2 (σ-Mn(CO)); 106.9, 98.9; 69.2 (π-C₅R₂). Gef.: C, 28.99; H, 0.37. C₁₃Cl₄O₈Mn₂ (535.8) ber.: C, 29.13; H, 0.00%.

2.2. Tricarbonyl- η^5 -[tetrachlor-triphenylphosphanaurio-cyclopentadienyl]-mangan. $[C_5Cl_4(AuPPh_3)]Mn(CO)_3$ (2)

Eine Lösung von 420 mg $[C_5Cl_4Br]Mn(CO)_3$ (1.0 mmol) in 10 ml Et_2O wird bei $-70^\circ C$ mit 0.625 ml BuLi-Lösung versetzt. Nach 15 min Rühren werden 495 mg $Au(PPh_3)Cl$ (1.0 mmol) zugegeben und dann während 7 h auf RT erwärmt. Danach wird von wenig Ungelöstem befreit, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit 20 ml Pentan gewaschen. Der mit 3 ml CH_2Cl_2 erhaltene Extrakt wird im Vakuum vollständig zur Trockene gebracht, wobei 2 als weißgelbes Pulver zurückbleibt. Ausb. 600 mg (75%). IR: $\nu(CO)$ (Nujol): 2024s, 1972w, 1952vs, 1934s cm^{-1} . ^{31}P -NMR (C_6D_6): 42.31 ppm (rel. ext. H_3PO_4). ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta(C_5R_5) = 110.6$ (d, $^2J(C-P)$ 118.5 Hz); 103.6 (s); 99.1 (d, $^3J(C-P)$ 6.3 Hz). Gef.: C, 39.83; H, 2.04. $C_{26}H_{15}AuCl_4MnO_3P$ (800.1) ber.: C, 39.03; H, 1.89%.

2.3. Umsetzung von 1 mit PPh_3

440 mg 1 (0.82 mmol) und 230 mg PPh_3 (0.83 mmol)

TABELLE 3. Kristalldaten und Angaben zu den Strukturbestimmungen

	1	2
Summenformel	$C_{13}Cl_4Mn_2O_8$	$C_{26}H_{15}AuCl_4MnO_3P$
Kristallgröße (mm)	$0.1 \times 0.1 \times 0.3$	$0.1 \times 0.2 \times 0.3$
Molmasse	535.8	800.1
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 892.3(7)$ pm $b = 934.7(6)$ $c = 1248.8(5)$ $\alpha = 80.39(5)^\circ$ $\beta = 77.06(5)$ $\gamma = 63.45(5)$	$1296.7(6)$ pm $1467.8(6)$ $1672.0(8)$ $74.98(4)^\circ$ $71.94(4)$ $68.27(3)$
Zellvolumen (nm^3)	0.905(1)	2.773(2)
Z	2	4
Ber. Dichte (g/cm^3)	1.965	1.917
$\mu(Mo K_\alpha)$ (mm^{-1})	1.974	6.186
Meßbereiche 2θ ($^\circ$)	4–45	4–40
	$\pm h \pm k \pm l$	$\pm h \pm k \pm l$
gemessene Reflexe	5976	8880
davon unabhängig (R_{int})	2376 (1.49%)	5200 (2.12%)
davon beobachtet ($ F \geq 4\sigma F $)	2013	3669
Absorptionskorrektur	Ψ -Scan	Ψ -Scan
Min./Max. Transmission	0.2994/0.4912	0.2039/0.3261
Verfeinerung	alles anisotrop	Au, Mn, P, Cl (CO) anisotrop H berechnet
Anz. Parameter	244	419
R/R_w	0.0373/0.0426	0.0431/0.0483
max. Restelektronendichte ($e/\text{Å}^3$)	0.63	0.87

TABELLE 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($pm^2 \times 10^{-1}$) in 1

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Mn(1)	-2269(1)	8957(1)	2834(1)	38(1)
C(1)	-4422(5)	10315(6)	2752(3)	50(2)
O(1)	-5782(4)	11218(5)	2637(3)	74(2)
C(2)	-2873(5)	7387(6)	3474(3)	53(2)
O(2)	-3268(5)	6380(5)	3878(3)	83(2)
C(3)	-2459(5)	9555(6)	4174(3)	51(2)
O(3)	-2630(5)	9943(5)	5033(2)	78(2)
C(4)	-59(5)	9392(5)	2165(3)	40(2)
Cl(1)	733(1)	10384(1)	2750(1)	53(1)
C(5)	-1312(5)	10210(6)	1469(3)	47(2)
Cl(2)	-2097(1)	12208(2)	1036(1)	73(1)
C(6)	-1580(5)	9029(6)	1086(3)	48(2)
Cl(3)	-2803(1)	9355(2)	109(1)	80(1)
C(7)	-534(5)	7518(6)	1550(3)	42(2)
Cl(4)	-412(1)	5747(2)	1240(1)	63(1)
C(8)	501(4)	7682(5)	2221(3)	32(2)
Mn(2)	2635(1)	5895(1)	2827(1)	39(1)
C(9)	3281(5)	4897(6)	1513(4)	48(2)
O(4)	3736(4)	4318(5)	716(3)	72(2)
C(10)	3858(5)	7082(6)	2161(3)	50(2)
O(5)	4763(4)	7719(5)	1736(3)	76(2)
Cl(11)	4525(6)	4358(6)	3367(4)	57(2)
O(6)	5686(4)	3429(5)	3719(3)	81(2)
C(12)	1406(5)	4726(6)	3455(3)	50(2)
O(7)	690(5)	3976(5)	3861(3)	80(2)
C(13)	1905(6)	6961(6)	4117(4)	49(2)
O(8)	1480(5)	7557(5)	4910(3)	72(2)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

werden in 15 ml Toluol gelöst und im Ölbad auf $90^\circ C$ erhitzt. Ab $80^\circ C$ tritt dabei langsame Gasentwicklung auf. Nach 5 h Rühren bei dieser Temperatur wird auf RT abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert, wobei sich mit CH_2Cl_2 eine gelbe Bande eluieren läßt. Nach Einengen im Vakuum wird mit CH_2Cl_2 /Pentan (3/7) extrahiert. Aus dem Extrakt fällt beim Abkühlen auf $-30^\circ C$ 3 in Form gelber Kristalle an. Ausb. 197 mg (31%). IR: $\nu(CO)$ (CH_2Cl_2): 2082m, 2056w, 2026vs, 2005sh, 1995s, 1965sh, 1949s cm^{-1} . ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): 51.4 ppm. ^{13}C -NMR (Aceton- d_6): $\delta(C_5R_5) = 107.18, 107.13, 98.47$ ppm. Gef.: C, 46.58; H, 2.08. $C_{30}H_{15}Cl_4Mn_2O_7P$ (770.1) ber.: C, 46.79; H, 1.96%.

Aus dem Extraktionsrückstand läßt sich mit CH_2Cl_2 eine zweite Fraktion gewinnen, aus der beim Abkühlen auf $-30^\circ C$ nach mehreren Tagen einige gelbe Kristalle erhalten werden können. IR: $\nu(CO)$ [Nujol]: 2030w, 2017s, 1970vs, 1950sh, 1937s cm^{-1} . Gef.: C, 46.08; H, 2.26%.

2.4. Umsetzung von 1 mit Butyllithium und $Au(PPh_3)Cl$

Versetzt man eine Lösung von 270 mg 1 (0.50 mmol) in 10 ml Et_2O /THF (4/1) mit 0.315 ml BuLi-Lösung

TABELLE 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) in **2**

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Au(1)	4741(1)	2918(1)	1433(1)	47(1)
P(1)	6492(3)	3110(3)	821(3)	43(2)
C(110)	6791(11)	3359(11)	-348(10)	40(4)
C(111)	6659(13)	2694(13)	-743(13)	66(5)
C(112)	6825(14)	2884(14)	-1636(13)	71(5)
C(113)	7104(13)	3695(13)	-2075(14)	69(5)
C(114)	7205(13)	4353(13)	-1702(12)	62(5)
C(115)	7056(12)	4189(12)	-823(11)	50(4)
C(120)	7581(13)	1991(12)	1076(12)	55(5)
C(121)	7318(17)	1434(15)	1880(15)	87(6)
C(122)	8245(20)	517(19)	2114(21)	130(9)
C(123)	9264(19)	279(17)	1491(17)	102(7)
C(124)	9485(16)	775(14)	719(14)	77(6)
C(125)	8623(13)	1662(12)	520(12)	58(5)
C(130)	6837(11)	4091(10)	1076(9)	32(4)
C(131)	7922(12)	3929(11)	1131(10)	39(4)
C(132)	8141(12)	4714(11)	1286(11)	49(4)
C(133)	7304(13)	5603(12)	1433(11)	56(5)
C(134)	6237(13)	5731(12)	1358(11)	53(5)
C(135)	5996(12)	4967(10)	1213(10)	42(4)
Mn(1)	3331(2)	1237(2)	1467(2)	49(1)
O(1)	2811(16)	332(15)	1325(15)	84(12)
O(1)	2469(14)	-219(12)	1210(14)	139(13)
O(2)	4725(19)	353(16)	1509(15)	82(13)
O(2)	5601(13)	-177(14)	1585(16)	157(15)
O(3)	3836(17)	1600(15)	366(15)	72(11)
O(3)	4197(13)	1796(13)	-363(12)	110(10)
O(10)	3278(12)	2492(11)	1948(10)	41(4)
O(11)	2345(12)	2762(11)	1582(11)	49(4)
O(12)	1653(11)	2128(10)	2055(10)	35(4)
O(13)	2212(12)	1466(11)	2659(11)	48(4)
O(14)	3193(12)	1713(11)	2613(10)	42(4)
Cl(11)	1948(4)	3718(3)	823(3)	67(2)
Cl(12)	345(3)	2224(3)	1957(3)	66(2)
Cl(13)	1644(4)	645(4)	3482(3)	73(3)
Cl(14)	4057(4)	1151(3)	3323(3)	69(3)
Au(2)	-3081(1)	-3468(1)	4136(1)	45(1)
P(2)	-1320(3)	-3372(3)	3404(3)	44(2)
C(210)	-195(11)	-4545(10)	3591(10)	37(4)
C(211)	711(12)	-4619(12)	3908(11)	55(5)
C(212)	1518(15)	-5543(13)	4017(13)	72(5)
C(213)	1355(15)	-6371(14)	3891(13)	74(6)
C(214)	457(14)	-6306(14)	3632(13)	70(5)
C(215)	-339(14)	-5370(12)	3481(12)	61(5)
C(220)	-940(12)	-2403(11)	3611(10)	44(4)
C(221)	53(13)	-2206(12)	3179(12)	56(5)
C(222)	341(15)	-1467(13)	3357(13)	69(5)
C(223)	-389(16)	-926(15)	3964(15)	84(6)
C(224)	-1383(17)	-1058(15)	4366(15)	89(7)
C(225)	-1686(14)	-1835(12)	4222(13)	64(5)
C(230)	-1156(11)	-3080(10)	2269(10)	36(4)
C(231)	-323(12)	-3657(11)	1682(11)	49(4)
C(232)	-253(14)	-3391(13)	791(13)	67(5)
C(233)	-1046(15)	-2555(14)	529(15)	77(6)
C(234)	-1833(15)	-1969(15)	1092(14)	79(6)
C(235)	-1941(13)	-2226(13)	1947(12)	58(5)
Mn(2)	-6186(2)	-2286(2)	4731(2)	47(1)
C(4)	-5994(19)	-1773(17)	3625(19)	100(14)

TABELLE 5. (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
O(4)	-6031(21)	-1452(13)	2915(13)	177(15)
O(5)	-5723(18)	-1397(14)	4933(17)	95(14)
O(5)	-5468(18)	-836(12)	5122(17)	195(19)
C(6)	-7611(15)	-1586(12)	4991(13)	62(10)
O(6)	-8609(11)	-1168(10)	5179(11)	105(10)
C(20)	-4668(12)	-3603(11)	4762(11)	45(4)
C(21)	-5413(13)	-3740(12)	4380(12)	54(5)
C(22)	-6475(12)	-3666(11)	4971(11)	43(4)
C(23)	-6409(12)	-3467(11)	5748(11)	47(4)
C(24)	-5299(13)	-3423(12)	5595(12)	54(5)
Cl(21)	-5073(4)	-4058(4)	3408(3)	68(2)
Cl(22)	-7614(4)	-3896(4)	4836(4)	73(3)
Cl(23)	-7415(4)	-3461(4)	6688(3)	76(3)
Cl(24)	-4790(4)	-3285(4)	6375(3)	71(3)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

(0.50 mmol) bei -78°C , bildet sich ein weißer Niederschlag. Diese Suspension wird mit 250 mg $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (0.50 mmol) versetzt und während 18 h auf RT erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittel im Vakuum wird an Kieselgel chromatographiert und mit CH_2Cl_2 eine gelbe Fraktion isoliert. Sie wird IR- und NMR-spektroskopisch als **2** identifiziert. Ausb. 208 mg (52%).

Dank

Wir danken Herrn Prof. W. Beck für die wohlwollende Unterstützung mit Institutsmitteln sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeiten.

Literatur

- 1 K. Sünkel und J. Hofmann, *J. Coord. Chem.*, im Druck.
- 2 Vgl. z.B.: C.P. Casey und R.M. Bullock, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 163; D.W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.*, 95 (1989) 41.
- 3 Eine Zusammenfassung findet sich z.B. in: W. Beck, *Polyhedron*, 7 (1988) 2255; eine neuere Arbeit zu diesem Thema findet sich in: J. Breimair, M. Wieser und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 441 (1992) 429.
- 4 Beispiele für eine nucleophile Substitution eines Halogens durch Carbonylmetallate in unkoordiniertem Benzol, gefolgt durch nachfolgende π -Komplexierung finden sich in: A.D. Hunter, *Organometallics*, 8 (1989) 1118; Beispiele für eine entsprechende Substitution am bereits π -koordinierten Halogenbenzol; J.A. Heppert, M.E. Thomas-Miller, D.M. Scherubel, F. Takusagawa, M.A. Morgenstern und M.R. Shaker, *Organometallics*, 8 (1989) 1199.
- 5 Beispiele für den Reaktionsweg der elektrophilen Substitution eines ringlithierten Benzol- π -Komplexes durch ein Organometallhalogenid finden sich in: P.H. van Rooyen, M. Schindehutte und S. Lotz, *Organometallics*, 11 (1992) 1104.

- 6 (a) Zusammenfassungen über derartige Derivate des Ferrocens finden sich in: *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8, Aufl., *Organoiron Compounds, Part A, Ferrocene 5*, Springer Verlag, Berlin, 1981, S. 188ff; *ibid.*, *Ferrocene 10*, Springer Verlag, Berlin, 1991, S. 154ff und S. 328ff; (b) Cymentrenderivate $[C_5H_4ML_n]Mn(CO)_3$ mit $ML_n = Mn(CO)_5$, $AuPPh_3$ finden sich in: A.N. Nesmeyanov, E.G. Perevalova, T.V. Baukova und K.I. Grandberg, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, (1973) 2585; A.N. Nesmeyanov, K.I. Grandberg, T.V. Baukova, A.N. Kosina und E.G. Perevalova, *ibid.*, (1969) 1879; N.E. Kolobova, V.N. Khandozhko, V.F. Sizoi, Sh. Guseinov, O.S. Zhvanko und Yu.S. Nekrasov, *ibid.*, (1979) 575.
- 7 Eine Zusammenfassung über wichtige Perhalophenyl-Komplexe findet sich in: R. Uson und J. Fornies, *Adv. Organomet. Chem.*, 28 (1988) 219.
- 8 A.N. Nesmeyanov, *Pure Appl. Chem.*, 17 (1968), 211.
- 9 E.G. Perevalova, D.A. Lemenovskii, O.A. Afanasova, V.P. Dyadchenko, K.I. Grandberg und A.N. Nesmeyanov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, (1972) 2522; A.G. Osborne und R.H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.*, 181 (1979) 425; R.E. Hollands, A.G. Osborne, R.H. Whiteley und C.J. Cardin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 1527.
- 10 (a) K. Sünkel und A. Blum, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 1605; (b) K. Sünkel und D. Steiner, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 67; (c) K. Sünkel und D. Motz, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 799.
- 11 S. Lotz, M. Schindehutte und P.H. van Rooyen, *Organometallics*, 11 (1992) 629.
- 12 M. Herberhold und H. Kniesel, *J. Organomet. Chem.*, 334 (1987) 347.
- 13 K. Sünkel, D. Steiner und A. Blum, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 14 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57357, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.