

MEHRFACHBINDUNGEN ZWISCHEN HAUPTGRUPPENELEMENTEN UND ÜBERGANGSMETALLEN

XVII *. SELEN- UND TELLUR-BRÜCKEN IN ORGANOMETALLKOMPLEXEN: AUFBAU, PROTONIERUNG UND METHYLIERUNG

WOLFGANG A. HERRMANN **, JÜRGEN ROHRMANN und CHRISTIAN HECHT

Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50 (Deutschland)

(Eingegangen den 24. Januar 1985)

Summary

Selenium acts as a bridging ligand between two iron atoms in the novel complex $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**), obtained in 60% yield from $\text{Na}^+[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ and Se_2Cl_2 . **1** displays nucleophilic reactivity towards protic acids (e.g., $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$) and methyl triflate, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$, thus giving the protonated and methylated ionic species $[(\mu\text{-SeR})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2]^+$ (R = H: **2a**, BF_4 salt; R = CH_3 : **2b**, PF_6 salt) in quantitative yields. Rapid deprotonation of **2a** occurs in the presence of bases such as diethylamine. Analogous protonation and methylation reactions have been observed with the tellurium complex $(\mu\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ (**3**); the ionic compounds $[(\mu\text{-TeH})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3\}_2]\text{BF}_4$ (**4a**) and $[(\mu\text{-TeCH}_3)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3\}_2]\text{PF}_6$ (**4b**), respectively, are obtained. In contrast, the electron-deficient tellurium ligand of the manganese complex $(\mu_3\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$ (**5**) is neither attacked by Brønsted acids nor by electrophilic methylating agents (e.g., $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$) but is rather methylated by methyllithium to give the anionic species $[(\mu_3\text{-TeCH}_3)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_3]^-$ that can be isolated pure as the PPN^+ salt **6**.

* XVI. Mitteilung vgl. Ref. 1.

** Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching ü. München (Deutschland).

Zusammenfassung

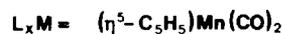
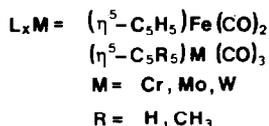
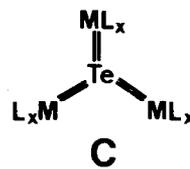
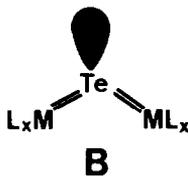
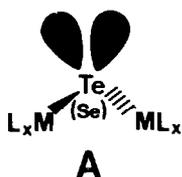
Der substituentenfreie Selen-Brückenligand im neuen, aus $\text{Na}^+[(\eta^5\text{-C}_5\text{-H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ und Se_2Cl_2 in 60% Ausbeute zugänglichen Komplex $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{-H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) zeigt gegenüber Brønsted-Säuren (z.B. $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$) und Trifluormethansulfonsäure-methylester, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$, nucleophile Reaktivität, wobei sich die protonierten bzw. methylierten Spezies $[(\mu\text{-SeR})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2]^+$ in quantitativen Ausbeuten bilden (R = H: **2a**, BF_4 -Salz; R = CH_3 : **2b**, PF_6 -Salz). Rasche Deprotonierung von **2a** ist mit Basen wie Diethylamin erzielbar. Analoge Protonierungs- und Methylierungsreaktionen wurden mit dem Tellur-Komplex $(\mu\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ (**3**) beobachtet; hier bilden sich die abermals salzartigen Verbindungen $[(\mu\text{-TeH})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3\}_2]\text{BF}_4$ (**4a**) bzw. $[(\mu\text{-TeCH}_3)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3\}_2]\text{PF}_6$ (**4b**). Im Gegensatz hierzu ist die elektronenarme Tellur-Brücke des Mangan-Komplexes $(\mu_3\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$ (**5**) sowohl gegen Brønsted-Säuren als auch gegen elektrophile Methylierungsreagenzien (z.B. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$) inert, lässt sich aber mit Lithiummethyl glatt zum Komplexanion $[(\mu_3\text{-TeCH}_3)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_3]^-$, isoliert als PPN^+ -Salz **6**, nucleophil methylieren.

Einleitung

An Organometall-Fragmente gebundene substituentenfreie Hauptgruppenelemente wie Germanium, Arsen, Selen und Tellur stellen reaktive Molekülzentren dar, wenn sie sterisch exponiert sind [2–7]. Obwohl der präparative Entwicklungsstand dieses modernen metallorganischen Arbeitsgebietes derzeit noch nicht sehr hoch einzuschätzen ist, so sind in jüngster Zeit doch einige Schlüsselverbindungen zugänglich geworden, die erste vergleichende Reaktivitätsstudien ermöglichen. Wir interessierten uns dabei zuerst für die Frage, inwieweit die Bindungsverhältnisse zwischen einem substituentenfreien Hauptgruppenelement und Übergangsmetallen klassifizierbare Reaktionsmuster nach sich ziehen. Nachfolgend sei über die Synthese von Selen- und Tellur-Komplexen der Organoeisen- und Organochrom-Reihe berichtet und deren nucleophiles Reaktionsverhalten dem elektrophilen Charakter analoger Mehrfachbindungssysteme gegenübergestellt.

Zur Auswahl der Testverbindungen

Der substituentenfreie Brückenligand Tellur kann in unterschiedlicher Koordination entweder über Einfachbindungen (Typ A) oder über formale Doppelbindungen (Typen B und C) an Übergangsmetallzentren gebunden sein. Gravierende Reaktivitätsunterschiede waren insbesondere von den Verbindungen A und C zu erwarten, denn erstere weisen am verbrückenden Chalkogenatom hohe Elektronendichten auf, während sich letztere infolge der drei Doppelbindungen eher elektrophil verhalten sollten. Da sich in Verbindungen vom Typ A (z.B. $(\mu\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$; R = H, CH_3) die Elektrophilie des Brückenatoms Tellur in glatt verlaufenden Protonierungs- und Methylierungsreaktionen dokumentiert hatte [8], haben wir diese Verbindungsklasse noch um eine analoge Eisen-Selen-Verbindung erweitert.

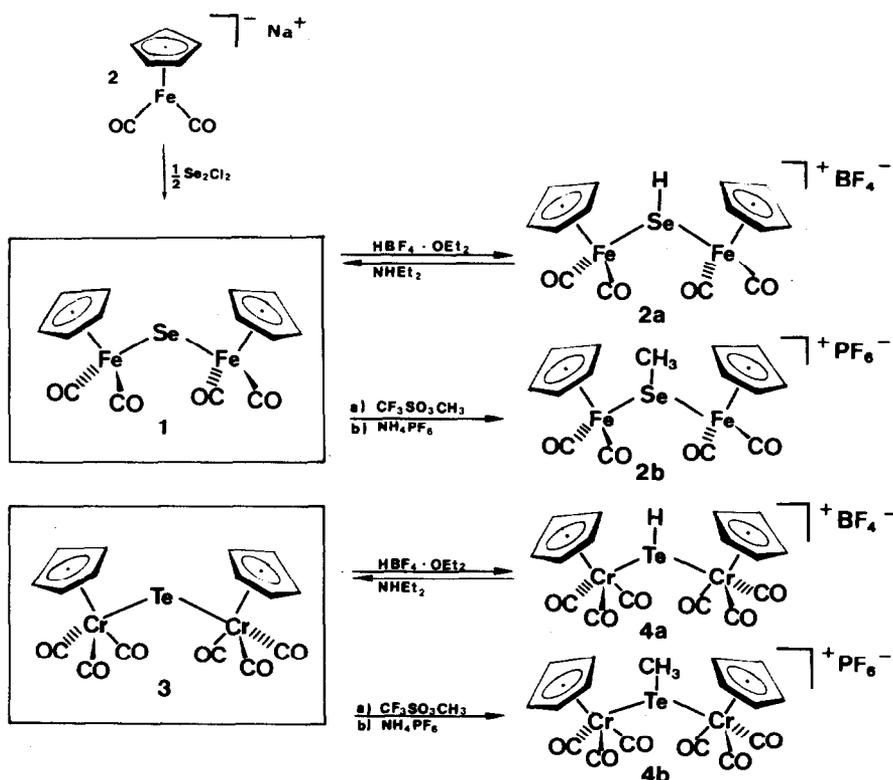


Nucleophile Selen- und Tellur-Brückenliganden

Bei der Umsetzung des Komplexsalzes $\text{Na}^+ [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ mit Diselendichlorid entsteht in Tetrahydrofuran-Lösung bei -78°C als Hauptprodukt der rotbraune Komplex **1**, der durch säulenchromatographische Aufarbeitung mit anschließender Umkristallisation kristallin erhältlich ist und die Formel $(\mu\text{-Se})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2)_2$ besitzt [9]. Aufgrund seiner Zusammensetzung muss er analog dem röntgenstrukturanalytisch charakterisierten isovalenzelektronischen Komplex $(\mu\text{-Te})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3)_2$ (**3**) ein gewinkeltes *Fe, Se, Fe*-Strukturgerüst mit zwei Eisen-Selen-Einfachbindungen aufweisen (Schema 1).

Die an den Brückenelementen von **1** und **3** noch vorhandenen Elektronendichten sollten diesen Verbindungen basische Eigenschaften verleihen. Dies bestätigt sich bei der Umsetzung mit starken Brønsted-Säuren wie Tetrafluoroborsäure, die zu glatter, reversibler Protonierung führt (Schema 1). Die aus Diethylether ausfallenden salzartigen Verbindungen **2a** und **4a** sind IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert. Der kationische Charakter der Protonierungsprodukte **2a** und **4a** äussert sich im Infrarot-Spektrum in einer Verschiebung der CO-Frequenzen um $35\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen. Im Kernresonanzspektrum der Verbindung $[(\mu\text{-SeH})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2]^+ \text{BF}_4^-$ (**2a**) tritt das brückenständige Proton als breites Signal im hierfür zu erwartenden Bereich auf ($\delta -4.11\text{ ppm}$; CD_2Cl_2) [10,11]. Das Proton der analogen μ -Hydrogentellurido-Verbindung **4a** ist im ^1H -NMR-Spektrum jedoch nicht auffindbar. Der saure Charakter des Komplexsalzes **2a** zeigt sich bereits bei Verwendung eines schwach protischen Lösungsmittels wie Nitromethan- d_3 , in dem bei Raumtemperatur binnen 1 h ein nahezu vollständiger Deuteriumaustausch unter Bildung von $[(\mu\text{-SeD})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2]^+ \text{BF}_4^-$ stattfindet (NMR-Nachweis). Rasche quantitative Deprotonierung von **2a** und **4a** zu den Ausgangsverbindungen **1** und **3** lässt sich mit schwachen Basen wie Diethylamin bewerkstelligen (Schema 1).

Analog der Protonierung gelingt die Methylierung des Brückenelements in den Komplexen **1** und **3** mit starken Methylierungsreagenzien wie FSO_3CH_3 oder $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$. Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure-methylester führt quantitativ zu den kationischen μ -Methylselenido- bzw. μ -Methyltellurido-Komplexen, die sich durch Umfällung mit NH_4PF_6 in Methanol in die kristallinen, beständigen Komplexsalze **2b** und **4b** überführen lassen. Die Identifizierung stützt sich neben den



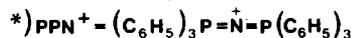
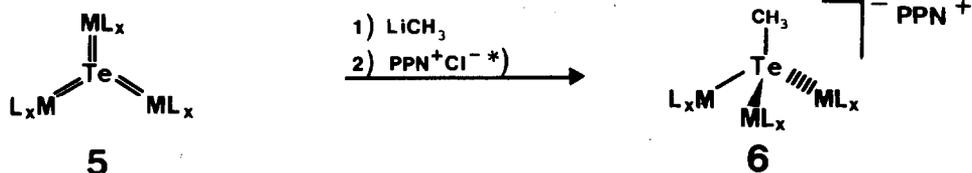
SCHEMA 1

Infrarot-Daten, die eine Verschiebung der CO-Valenzen um ca. 40 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen aufweisen, und den Elementaranalysen insbesondere auf die Kernresonanzspektren; dort treten die Methylprotonen der μ -Methylselenido-Verbindung **2b** bei δ 2.14 ppm in Erscheinung [12] und zeigen zwei Satelliten durch Kopplung mit dem Selen-Isotop ^{77}Se ($I = 1/2$, 7.6%; $^2J(^{77}\text{Se}, \text{H})$ 10.9 Hz). Im $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erscheint die Methylgruppe von **2b** bei δ +13.32 ppm und jene der μ -Methyltellurido-Verbindung **4b** bei δ -13.05 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum von **4b** finden sich die Methylprotonen bei δ 2.65 ppm wieder, mit zwei Satellitenbanden infolge der Kopplung mit dem Tellur-Isotop ^{125}Te ($I = 1/2$; 6.9%); die Kopplungskonstante beträgt 33.2 Hz, liegt also im Bereich von 23...40 Hz, wie er für Organotellur-Verbindungen typisch ist [13].

Die Basizität des in **1** vorliegenden Selen-Brückenliganden äussert sich auch in dessen Koordinationsfähigkeit an das 16-Elektronen-Fragment $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$, doch soll über den dabei entstehenden Komplex $(\mu_3\text{-Se})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Fe}_2\text{Mn}(\text{CO})_6$ und dessen Folgechemie an anderer Stelle berichtet werden [14].

Elektrophile Tellur-Brückenliganden

Die Planarität des Mn_3Te -Gerüstfragments im Komplex $(\mu_3\text{-Te})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2)_3$ (**5**; Strukturtyp C) mit seinen drei $\text{Mn}=\text{Te}$ -Doppelbindungen



SCHEMA 2

sollte dem Telluratomelektrophile Reaktivität verleihen. Erwartungsgemäss ist diese Verbindung gegenüber Protonensäuren und elektrophilen Methylierungsreagenzien im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Cr_2Te -Komplex 3 inert. Andererseits erfolgt nach Schema 2 mit Lithiummethyl glatte Methylierung zum Anion $[(\mu_3-TeCH_3)\{(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2\}_3]^-$, das nach Umfällung mit Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid (PPN^+Cl^-) im relativ gut handhabbaren Salz 6 vorliegt. Die Spektren legen eine Struktur mit drei äquivalenten $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2$ -Fragmenten nahe (vgl. Exp. Teil), doch sind über die Bindungsverhältnisse im Mn_3Te -System bis zum Vorliegen einer Röntgenstrukturanalyse keine definitiven Aussagen möglich. Mit Natriumamalgam lässt sich 5 zum Anion reduzieren [17], doch soll hierüber an anderer Stelle berichtet werden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt (absoluierte, stickstoffgesättigte Lösungsmittel; Schlenkrohr-Technik). Die Synthese von Natrium[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)ferrat(-I)] erfolgte nach Literaturangaben durch Umsetzung von $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ mit Natriumamalgam in Tetrahydrofuran [15]. Diselen-dichlorid (Se_2Cl_2) war ein Präparat der Fa. Alfa Chemicals (99%, Art.-Nr. 68132), Tetrafluoroborsäure ($HBF_4 \cdot Et_2O$) ein Produkt der Fa. Janssen (Art.-Nr. 17641-9) und Trifluormethansulfonsäure-methylester ($CF_3SO_2OCH_3$) ein Präparat der Fa. Fluka AG (98%, Art.-Nr. 91736). Zur säulenchromatographischen Reinigung der Produkte wurde stickstoffgesättigtes Kieselgel 60 als stationäre Phase verwendet (Merck, Art.-Nr. 7734). Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in offenen Kapillaren bestimmt (BÜCHI SMP-20) und sind nicht korrigiert.

1. (μ -Selenido)bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen] (I)

Alle nachfolgenden Operationen sind unter Lichtausschluss durchzuführen.

Eine Lösung von 2.00 g (10.0 mmol) $Na[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]$ in 50 ml THF wird bei $-78^\circ C$ unter magnetischem Rühren tropfenweise mit 570 mg (0.205 ml; 2.5 mmol) Se_2Cl_2 versetzt. Man lässt die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur kommen und entfernt dann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum. Der dunkle Rückstand wird an einer mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan beschickten, wassergekühlten Säule (1.5×40 cm) chromatographiert. Mit Toluol

eluiert man zunächst in einer langgezogenen roten Zone ca. 250 mg $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$. Der μ -Selenido-Komplex **1** folgt mit Toluol/Diethylether (5 + 1 Vol.-Teile) in einer dunkelrotbraunen Zone. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus THF/n-Hexan (1 + 4 Vol.-Teile) umkristallisiert. Man erhält 1.30 g (60%) der Verbindung **1** als dunkelrotbraune, flache Nadeln, die sich bei 80°C zersetzen. Diese sind mit dunkelrotbrauner Farbe gut löslich in polaren organischen Solventien wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Chloroform, jedoch unlöslich in n-Hexan; die Lösungen sind lichtempfindlich. Bei längerem Stehenlassen der Lösungen unter Lichtausschluss tritt allmähliche Zersetzung unter Bildung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ein.

Elementaranalyse: Gef.: C, 38.36; H, 2.40; Fe, 25.0; Se, 17.9. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Fe}_2\text{Se}$ (432.8) ber.: C, 38.85; H, 2.32; Fe, 25.8; Se, 18.2%. Molmasse 434 (FD-MS, Toluol-Lösung; ^{56}Fe , ^{80}Se). Infrarot-Daten [$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 2005st, 1940sst [KBr]; 2020st, 1999sst, 1967sst [THF]. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (270 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 4.94 [s].

2. Protonierung des μ -Selenido-Komplexes **1**: $[(\mu\text{-Hydrogenselenido})\text{bis}\{\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{eisen}\}]$ -Tetrafluoroborat (**2a**)

200 mg (0.46 mmol) $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) werden in ca. 70 ml Diethylether gelöst und bei -20°C mit 0.1 ml Tetrafluoroborsäure (Diethylether-Lösung, Überschuss) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird der ausgefallene hellbraune Niederschlag von der überstehenden, nahezu farblosen Lösung abdekantiert, mehrmals gründlich mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Umkristallisation aus Methylenchlorid/n-Hexan (2 + 1 Vol.-Teile) liefert 235 mg (98%) **2a** als goldglänzende, dünne, kurzzeitig luftstabile Blättchen, die sich ab ca. 130°C zersetzen; gut löslich in Methylenchlorid, Methanol und Nitromethan mit orangeroter Farbe, mässig löslich in Tetrahydrofuran, unlöslich in Diethylether und n-Hexan.

Elementaranalyse: Gef.: C, 31.07; H, 2.18; Fe, 21.45; Se, 14.98. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{BF}_4\text{Fe}_2\text{Se}$ (520.6) ber.: C, 32.30; H, 2.13; Fe, 21.45; Se, 15.16%. Infrarot-Daten [$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 2040st, 2015st, 1988sst, 1975st [KBr]; 2045sst, 2027st, 1994st [CH_2Cl_2]. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (270 MHz, 25°C, CD_2Cl_2): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.25 [s, 10H]; $\delta(\text{SeH})$ -4.11 [br, 1H].

3. Deprotonierung von **2a**

Zur Deprotonierung von **1** werden 300 mg (0.58 mmol) des Salzes **2a** in Methylenchlorid gelöst und bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren mit 0.3 ml Diethylamin versetzt. Es tritt sofortige Farbänderung der Lösung von orangerot nach dunkelrotbraun ein. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird an einer mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan beschickten, wassergekühlten Säule (20 × 1.2 cm) chromatographiert. Mit Toluol/Diethylether (10 + 2 Vol.-Teile) wird der μ -Selenido-Komplex **1** in einer dunkelrotbraunen Zone eluiert. Ausb. 237 mg (95%). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren mit jenen einer authentischen Probe sowie anhand des Zersetzungspunktes (vgl. Arbeitsvorschrift 1.).

4. Methylierung des μ -Selenido-Komplexes **1**: $[(\mu\text{-Methylselenido})\text{bis}\{\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{eisen}\}]$ -Hexafluorophosphat (**2b**)

Eine Lösung von 200 mg (0.46 mmol) $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) in ca. 70 ml

Diethylether wird bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren tropfenweise mit 0.1 ml Trifluormethansulfonsäure-methylester (Überschuss) versetzt. Der sofort ausfallende orangebraune Niederschlag wird abdekantiert, mit Diethylether gewaschen und in Methanol (ca. 20 ml) wieder gelöst. Die Lösung wird bis zur beginnenden Kristallisation mit einem Überschuss einer gesättigten Lösung von NH_4PF_6 in Methanol versetzt. Eine nahezu vollständige Fällung wird durch Abkühlen auf -78°C erreicht. Man erhält 268 mg (98%) des Methylierungsprodukts **2b** als rotbraune, metallisch glänzende, kurzzeitig luftstabile Blättchen vom Fp. 180°C (Zers.); gut löslich in Nitromethan oder Aceton, mässig löslich in Methanol und Methylenchlorid, unlöslich in Diethylether und n-Hexan.

Elementaranalyse: Gef.: C, 30.31; H, 2.29; Fe, 20.8; F, 17.6; Se, 12.4. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Fe}_2\text{F}_6\text{PSe}$ (592.8) ber.: C, 30.39; H, 2.21; Fe, 18.84; F, 19.22; Se, 13.32%. Infrarot-Daten [$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 2040sst, 2020sst, 1984sst [KBr]; 2045sst, 2025st, 1998sst [Aceton]. ^1H -NMR-Spektrum (270 MHz, 25°C , CD_3NO_2): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.34 [s, 10H]; $\delta(\text{CH}_3)$ 2.14 [s, 3H]; Das Signal der Methylprotonen weist zwei Satelliten durch Kopplung mit ^{77}Se (7.6%, $I = 1/2$) $^2J(^{77}\text{Se},\text{H})$ 10.9 Hz auf. $\{^1\text{H}\}$ ^{13}C -NMR-Spektrum (75.4 MHz, 25°C , CD_3NO_2): $\delta(\text{CO})$ 213.77; $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 88.16; $\delta(\text{CH}_3)$ 13.32.

5. *Protonierung des μ -Tellurido-Komplexes 3: [(μ -Hydrogentellurido)bis{tricarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)chrom}]*-Tetrafluoroborat (**4a**)

Zu einer Lösung von 265 mg (0.50 mmol) des Tellurido-Komplexes **3** [8] in 40 ml Diethylether werden bei -20°C unter magnetischem Rühren langsam ca. 0.1 ml Tetrafluoroborsäure (Diethylether-Lösung, Überschuss) zugetropft; dabei bildet sich ein brauner Niederschlag. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird dekantiert, das bei der Reaktion ausgefallene braune Salz mehrmals gründlich mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 295 mg (95%) **4a** als braunes, luftempfindliches, bei Raumtemperatur nur kurzzeitig haltbares Pulver; mit brauner Farbe gut löslich in Nitromethan, Methylenchlorid und Tetrahydrofuran, unlöslich in Diethylether und n-Hexan. Die Lösungen sind auch unter Luftabschluss nur kurzzeitig haltbar.

Elementaranalyse: Gef.: C, 31.01; H, 1.88; F, 12.35; Te, 20.70. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{BCr}_2\text{F}_4\text{Te}$ (617.7) ber.: C, 31.11; H, 1.79; F, 12.30; Te, 20.65%. Infrarot-Daten [$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 2033m, 2003st, 1950sst [KBr]; 2038m, 2012st, 1967st [CH_3NO_2].

6. *Deprotonierung von 4a*

Zur Deprotonierung **4a** \rightarrow **3** werden 250 mg (0.40 mmol) des Salzes **4a** in 15 ml THF gelöst und unter magnetischem Rühren mit 0.3 ml Diethylamin (Überschuss) versetzt. Die zunächst braune Lösung färbt sich dabei sofort dunkelrotbraun. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbleibende Rückstand an einer mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan beschickten wassergekühlten Säule (20×1.2 cm) chromatographiert. Mit Toluol eluiert man den μ -Tellurido-Komplex **3** als dunkelrotbraune Zone. Ausb. 207 mg (98%). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der Infrarot-Spektren sowie anhand des Zersetzungspunktes mit den Daten einer authentischen Probe [8].

7. *Methylierung des μ -Tellurido-Komplexes 3: [(μ -Methyltellurido)bis{tricarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)chrom}]*-Hexafluorophosphat (**4b**)

Eine Lösung von 265 mg (0.50 mmol) der Tellur-Verbindung **3** [8] in 40 ml

Diethylether wird bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren mit 0.1 ml Trifluormethansulfonsäure-methylester (Überschuss) versetzt. Das nach ca. 5 min vollständig ausgefallene braune Salz wird dekantiert, mit Diethylether gewaschen und dann wieder in ca. 20 ml Methanol gelöst. Die Lösung wird bis zur beginnenden Kristallisation mit einem Überschuss einer gesättigten Lösung von NH_4PF_6 in Methanol versetzt. Eine vollständige Fällung wird durch Abkühlen auf -78°C erreicht. Man erhält 334 mg (97%) des Methylierungsproduktes **4b** als rotbraune, kurzzeitig luftstabile Nadeln vom Fp. 148°C (Zers.); gut löslich in Nitromethan, mässig löslich in Methylenchlorid und Methanol, unlöslich in Diethylether und n-Hexan.

Elementaranalyse: Gef.: C, 29.43; H, 1.88; Cr, 15.25; Te, 18.41. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Cr}_2\text{F}_6\text{P}\text{Te}$ (689.8) ber.: C, 29.60; H, 1.89; Cr, 15.07; Te, 18.49%. Molmasse des Kations 547 (FD-MS, Aceton-Lösung; ^{52}Cr , ^{130}Te). Infrarot-Daten [$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 2028st, 1960sst [KBr]; 2035sst, 2016st, 1964sst [CH_2Cl_2]. ^1H -NMR-Spektrum (270 MHz, 25°C , CD_3NO_2): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.51 [s, 10H]; $\delta(\text{CH}_3)$ 2.65 [s, 3H]. Das Signal der Methylprotonen weist zwei Satelliten durch Kopplung mit ^{125}Te (6.9%; $I = 1/2$) auf; $^2J(^{125}\text{Te},\text{H})$ 33.2 Hz. $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75.4 MHz, 25°C , CD_3NO_2): $\delta(\text{CO})$ 241.70, 240.16, 239.18; $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 93.32; $\delta(\text{CH}_3)$ -13.05.

8. Methylierung des μ_3 -Tellurido-Komplexes 5: [Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium][$(\mu_3$ -Methyltellurido)tris{dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)manganat}] (6)

Eine Lösung von 1.00 g (1.53 mmol) $(\mu_3\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$ (**5**) [16] in 50 ml Diethylether wird bei -78°C unter magnetischem Rühren mit 3 ml einer 1.6 M etherischen Lithiummethyl-Lösung versetzt. Es bildet sich sofort ein blassroter Niederschlag. Man bringt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur, lässt den ausgefallenen Niederschlag 5 min absitzen und dekantiert die überstehende Lösung vorsichtig ab. Nach dreimaligem Waschen mit jeweils 20 ml Diethylether wird das Produkt in 30 ml N_2 -gesättigtem Wasser gelöst. Durch Zugabe von 15 ml einer gesättigten wässrigen Lösung von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+ \text{Cl}^-$ wird das Salz **6** ausgefällt. Umkristallisation aus Tetrahydrofuran/Diethylether (1 + 5 Vol.-Teile) liefert 1.58 g (85%) rote, kurzzeitig luftstabile Nadeln, die gut löslich in Aceton und in Tetrahydrofuran aber unlöslich in Diethylether und n-Hexan sind; ab 143°C erfolgt Zersetzung.

Elementaranalyse: Gef.: C, 57.56; H, 4.09; Mn, 13.50. $\text{C}_{58}\text{H}_{48}\text{Mn}_3\text{NP}_2\text{O}_6\text{Te}$ (1209.3) ber.: C, 57.61; H, 4.00; Mn, 13.63%. Infrarot-Daten [$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 1925st, 1903sst, 1853st, 1840st [THF]; 1920st, 1900st, 1835st, 1820st [KBr]. ^1H -NMR-Spektrum (270 MHz, 25°C , Aceton- d_6): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.53–7.77 [m, 30H], $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 4.44 [s, 15H], $\delta(\text{CH}_3)$ 1.92 [s, 3H]. $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75.4 MHz, 25°C , Aceton- d_6): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 127.2–134.4, $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 81.6, $\delta(\text{CH}_3)$ -14.5.

Dank

Diese Arbeit erfuhr grosszügige Unterstützung seitens der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Fonds der Chemischen Industrie, der Degussa AG, der Herbert Quandt-Stiftung der VARTA AG und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie. Hierfür danken wir an dieser Stelle herzlich.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, E. Voss, E. Guggolz und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 47.
- 2 W.A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 314; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 363.
- 3 W.A. Herrmann, J. Weichmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, R. Hörlein, Ch. Hecht, E. Voss und R. Serrano, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 979; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1543.
- 4 W.A. Herrmann, Ch. Hecht, M.L. Ziegler und B. Balbach, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 686.
- 5 W.A. Herrmann, J. Rohrmann, H. Nöth, Ch.K. Nanila, I. Bernal und M. Draux, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 189.
- 6 D. Melzer und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) 335.
- 7 W.A. Herrmann, Ch. Hecht, M.L. Ziegler und Th. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 323.
- 8 W.A. Herrmann, J. Rohrmann, M.L. Ziegler und Th. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 221.
- 9 Die Umsetzung von $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ mit S_2Cl_2 liefert $(\mu\text{-S}_3)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ und $(\mu\text{-S}_4)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$; M.A. El-Hinnawi, A.A. Aruffo, B.D. Santarsiero, D.R. McAlister und V. Schomaker, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1585.
- 10 V. Küllmen, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 217.
- 11 H. Brunner, H. Kauermann, W. Meier und J. Wachter, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 183.
- 12 (a) M. Sato und T. Yoshida, *J. Organomet. Chem.*, 67 (1974) 395; (b) M. Sato und T. Yoshida, *ibid.*, 94 (1975) 403; (c) E.W. Abel, B.C. Crosse und G.V. Hutson, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 2014; (d) L. Hofmann und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C41.
- 13 (a) W. McFarlane, F.J. Berry und B.C. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 113 (1976) 139; (b) N. Zumbulyadis und H.J. Gysling, *J. Organomet. Chem.*, 192 (1980) 183.
- 14 W.A. Herrmann und J. Rohrmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 15 R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, 2 (1964) 15.
- 16 M. Herberhold, D. Reiner und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 59; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 10.
- 17 W.A. Herrmann und Ch. Hecht, unveröffentlichte Ergebnisse.