

Komplexchemie perhalogenerter Cyclopentadiene und Alkine

V *. Darstellung weiterer funktioneller Derivate von $(C_5Cl_4R)Mn(CO)_3$ und $(C_5Cl_4R)Rh(COD)$. Kristallstruktur von $(C_5Cl_4CONH_2)Mn(CO)_3$

Karlheinz Sünkel * und Doris Steiner

Inst. für anorg. Chemie der Universität, D-8000 München 2, Meiserstr. 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 21. Dezember 1988)

Abstract

Starting from $(C_5Cl_4Li)Mn(CO)_3$, generated in situ, the functional derivatives $(C_5Cl_4R)Mn(CO)_3$ with $R = SnMe_3, PPh_2, SePh, (SCl_5Cl_4)Mn(CO)_3, CHO, COCl, CONH_2, CN, NCO,$ and NH_2 can be obtained. A series of compounds $(C_5Cl_4R)Rh(1,5-COD)$ with $R = H, Me, SiMe_3, SiMe_2H$ and $SnMe_3$ can be prepared from $(C_5Cl_5)Rh(1,5-COD)$ via the lithio derivative. The crystal structure of $(C_5Cl_4CONH_2)Mn(CO)_3$ has been determined.

Zusammenfassung

Aus dem in situ erzeugten $(C_5Cl_4Li)Mn(CO)_3$ lassen sich die funktionalisierten Derivate $(C_5Cl_4R)Mn(CO)_3$ mit $R = SnMe_3, PPh_2, SePh, (SC_5Cl_4)Mn(CO)_3, CHO, COCl, CONH_2, CN, NCO$ und NH_2 gewinnen. Auch aus $(C_5Cl_5)Rh(1,5-COD)$ wird über das in situ erzeugte Lithioderivat eine Reihe von Verbindungen $(C_5Cl_4R)Rh(COD)$ mit $R = H, Me, SiMe_3, SiMe_2H,$ und $SnMe_3$ erhalten. Die Struktur von $(C_5Cl_4CONH_2)Mn(CO)_3$ wird kristallographisch bestimmt.

Einleitung

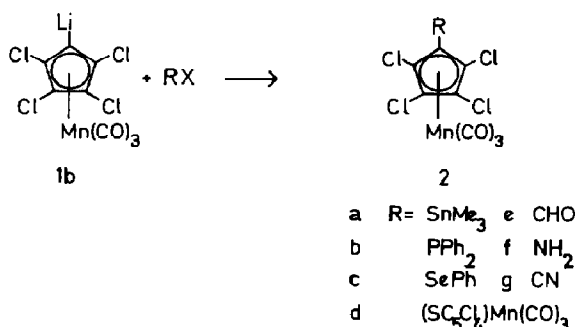
Der nachträgliche Einbau mehrerer funktioneller Gruppen an bereits π -koordinierte Cyclopentadienylringe ist mit wenigen Ausnahmen (Friedel-Crafts-Acylierung, Sulfonierung) schwierig [2], da Reaktionen an anderen Liganden oder Abspaltung des Cyclopentadienylsystems beobachtet werden. Andererseits führt die

* IV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Reaktion eines bereits funktionalisierten Cyclopentadiens mit einer geeignet erscheinenden Metallverbindung oft nicht zum π -Komplex. Ein schonender Reaktionsweg, der auch die Einführung sonst nur schwierig zugänglicher funktioneller Gruppen ermöglicht und auch das Potential zur Mehrfachfunktionalisierung beinhaltet, ist die Lithiierung von perhalogenierten Cyclopentadienylkomplexen mit anschließender Umsetzung mit Elektrophilen [3]. Hier berichten wir über weitere Derivate von $(C_5Cl_4R)Mn(CO)_3$ und $(C_5Cl_4R)Rh(COD)$.

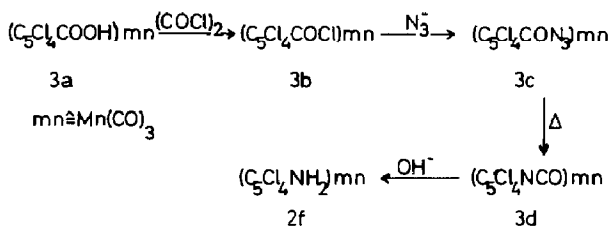
Ergebnisse und Diskussion

Wie wir bereits früher beschrieben haben, läßt sich aus $(C_5Cl_4Br)Mn(CO)_3$ (**1a**) und Butyllithium das überaus reaktive **1b** erhalten [3a]. Mit $SnMe_3Cl$, PPh_2Cl , Ph_2Se_2 , SCl_2 und Dimethylformamid reagiert **1b** zu **2a–2e**.



Das Stannylderivat **2a** hydrolysiert sehr leicht zur entsprechenden H-Verbindung. Das Phosphan **2b** wird in Lösung langsam zum Phosphanoxid $(C_5Cl_4PPh_2O)Mn(CO)_3$ [4*] durch eindiffundierende Luft oxidiert, und ist auch sonst recht instabil. Die zu dem von uns schon früher beschriebenen Phenylthioderivat [3a] analoge Selenverbindung **2c** läßt sich ebenso wie diese erneut lithieren und mehrfach selenieren.

Ungewöhnlich glatt verläuft die Umsetzung mit SCl_2 zu dem symmetrischen zweikernigen Sulfid **2d**. Dies ist das Octachloro-analoge des früher beschriebenen, auf andere Weise erhaltenen $[(OC)_3Mn(C_5H_4)]_2S$ [5]. Der Versuch, durch elektrophile Aminierung von **1b** mittels $MesSO_2ON(SiMe_3)_2$ ($Mes = 2,4,6$ -trimethylphenyl) [6] zum $N(SiMe_3)_2$ -derivat zu gelangen, schlug fehl. Auf einem Umweg konnte jedoch das NH_2 -Analoge **2f** erhalten werden.



* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

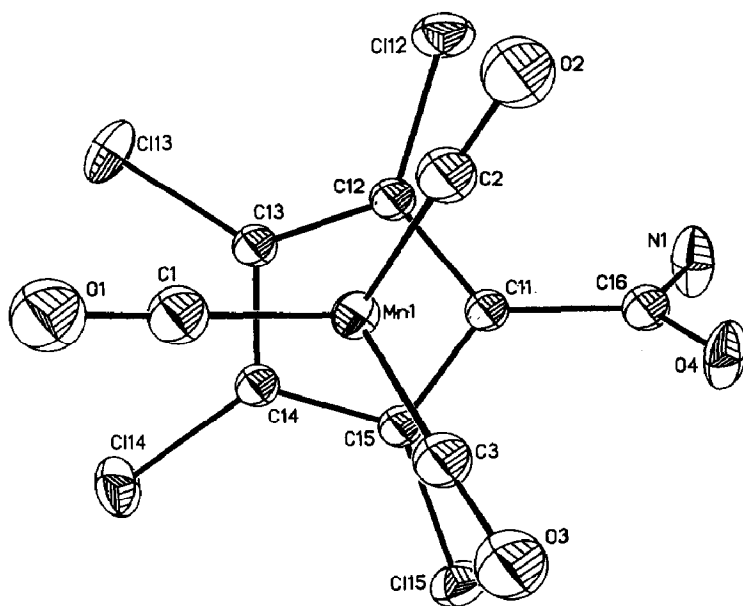
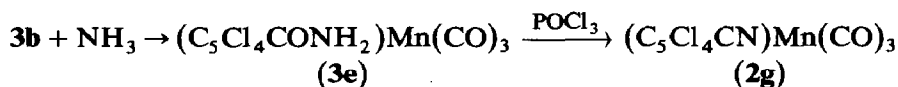


Fig. 1. Struktur von **3e**.

Halogenferrocene gehen mit CuCN die Rosenmund-von Braun-Reaktion zum Cyanoferrocen ein [7]. $(C_5Cl_4Br)Mn(CO)_3$ und CuCN ergeben in Pyridin jedoch nur Kupferkomplexe (darunter $CuCl_2py_2$, $CuBr_2py_2$ und $[CuCl(py)_2NCCu(py)_2(CN)]_x$ [8*]) als charakterisierbare Produkte. Ausgehend von **3b** läßt sich über das Amid **3e** jedoch auch das Nitril **2g** erhalten.



Die Reaktion von **3e** mit Tosylchlorid/Pyridin liefert nicht wie viele "organische" Amide [9] das Nitril **2g**, sondern nur ein Strukturisomeres von **3e**. Die Feststoff-IR-Spektren beider Modifikationen unterscheiden sich deutlich, während Lösungs-IR- und NMR-Spektren identisch sind. Vermutlich unterscheiden sich beide Formen in der Orientierung der $CONH_2$ -Ebene bezüglich der Cyclopentadienylring-Ebene. Von der 2. Form von **3e** konnte die Kristallstruktur bestimmt werden (Fig. 1).

Atomkoordinaten sind Tab. 1, wichtige Bindungslängen und -winkel Tab. 2 zu entnehmen. Die Abweichungen von der Planarität im Fünfring sind gering, es ist jedoch eine gewisse Faltung entlang der Achse C12–C15 festzustellen [10*]. Die C–C-Bindungslängen bewegen sich im üblichen Rahmen, und auch die C–Cl-Abstände sind normal. Auffällig an der Struktur ist der Winkel von 114.9° zwischen den Ebenen des Fünfrings und der Amidgruppe. Eine Wechselwirkung zwischen diesen beiden π -Systemen ist damit mehr oder weniger ausgeschlossen. Offensichtlich ist der sterische Einfluß der Chlor-Substituenten zu groß, um eine koplanare Einstellung zuzulassen.

An perhalogenierten Cyclopentadienylkomplexen ist neben dem bisher beschriebenen Cymantrenderivat noch $(C_5Cl_5)Rh(COD)$ (**4a**), (COD = 1,5-cyclooctadien) relativ einfach zugänglich [11]. Auch dieses ergibt mit Butyllithium

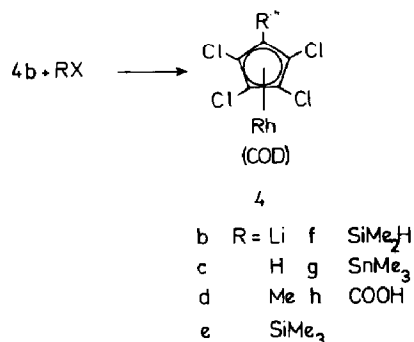
Tabelle 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **3e**

Atom	x	y	z	U
Mn(1)	2729(1)	1555(1)	2182(1)	42(1) ^a
C(11)	2199(5)	645(4)	2609(9)	42(2)
C(12)	2225(6)	1108(4)	3762(9)	45(2)
C(13)	3160(6)	1314(4)	4548(9)	45(2)
C(14)	3743(5)	983(4)	3963(9)	43(2)
C(15)	3155(5)	560(4)	2782(9)	43(2)
C(16)	1342(6)	291(4)	1477(10)	50(2)
O(4)	1088(4)	387(3)	86(6)	72(3) ^a
N(1)	916(6)	-116(4)	2048(8)	84(4) ^a
Cl(12)	1271(2)	1339(1)	4159(3)	72(1) ^a
Cl(13)	3561(2)	1815(1)	6131(3)	72(1) ^a
Cl(14)	4960(2)	1001(1)	4698(3)	73(1) ^a
Cl(15)	3537(2)	-5(1)	1833(3)	66(1) ^a
C(1)	3456(7)	2265(5)	2537(11)	65(3)
O(1)	3960(5)	2723(4)	2838(9)	95(2)
C(2)	1669(7)	2023(5)	1341(11)	61(2)
O(2)	942(5)	2300(4)	803(8)	88(2)
C(3)	2760(6)	1433(4)	363(10)	59(2)
O(3)	2761(5)	1311(4)	-833(8)	87(2)

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

Halogen-Metall-Austausch zu $(\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Li})\text{Rh}(\text{COD})$ (**4b**) und anschließend mit diversen Elektrophilen in meist guter Ausbeute die Verbindungen **4c–4g**.



Von der Reaktion mit Disulfiden haben wir bereits an anderer Stelle berichtet [1]. Die Reaktion mit CO_2 und anschließender Protonierung ergibt eine sehr instabile Verbindung, vermutlich die Carboxyverbindung **4b**. Diese lagert sich anscheinend in eine Verbindung um, die wohl nicht mehr einen π -gebundenen Fünfring, sondern eine Koordination über eine doppelt verbrückende Carboxylgruppe aufweist.

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen **1a**, **3a**, **4a**, **4b** wurden wie früher beschrieben dargestellt. Alle Reaktionen wurden in Schlenkrohren in N_2 -Atmosphäre durchgeführt, die Lösungsmittel nach den üblichen Verfahren absolutiert und die verwendeten Reagenzien waren handelsübliche Produkte. NMR-Spektren wurden an einem

Tabelle 2

Wichtige Bindungslängen (pm) und Winkel (°) von **3e**

Mn(1)–C(11)	212.9(8)	Mn(1)–C(12)	215.3(10)
Mn(1)–C(13)	213.9(9)	Mn(1)–C(14)	213.3(7)
Mn(1)–C(15)	213.6(8)	C(11)–C(12)	143.7(12)
C(11)–C(15)	142.3(12)	C(11)–C(16)	151.1(10)
C(12)–C(13)	139.4(11)	C(12)–Cl(12)	172.2(10)
C(13)–C(14)	140.3(13)	C(13)–Cl(13)	171.9(8)
C(14)–C(15)	141.9(10)	C(14)–Cl(14)	171.7(8)
C(15)–Cl(15)	170.8(9)	C(16)–O(4)	123.9(10)
C(16)–N(1)	130.4(14)		
C(12)–C(11)–C(15)	106.2(6)	C(12)–C(11)–C(16)	127.5(8)
C(15)–C(11)–C(16)	126.2(8)	C(11)–C(12)–C(13)	108.4(8)
C(11)–C(12)–Cl(12)	125.6(6)	C(13)–C(12)–Cl(12)	125.9(7)
C(12)–C(13)–C(14)	109.1(7)	C(12)–C(13)–Cl(13)	125.6(8)
C(14)–C(13)–Cl(13)	124.9(6)	C(13)–C(14)–C(15)	107.6(7)
C(13)–C(14)–Cl(14)	126.4(6)	C(15)–C(14)–Cl(14)	125.5(7)
C(11)–C(15)–C(14)	108.6(8)	C(11)–C(15)–Cl(15)	125.4(5)
C(14)–C(15)–Cl(15)	125.8(7)	C(11)–C(16)–O(4)	120.1(8)
C(11)–C(16)–N(1)	116.5(7)	O(4)–C(16)–N(1)	123.4(7)

JEOL-FX 90-NMR-Gerät aufgenommen. Chemische Verschiebungen wurden auf die Signale der Lösungsmittel bezogen (C_6D_6 : 1H : $\delta = 7.15$ ppm; ^{13}C : $\delta = 128.0$ ppm). IR-Spektren in Hexan, NMR-Spektren in C_6D_6 , wenn nicht anders angegeben.

Tricarbonyl(tetrachlorotrimethylstannylcyclopentadienyl)mangan (2a)

300 mg **1a** (0.71 mmol) werden in 10 ml Et_2O bei $-60^\circ C$ mit 0.44 ml 1.6*M* BuLi-Lösung 15 min gerührt und dann mit 141 mg $SnMe_3Cl$ (0.71 mmol) versetzt. Es wird langsam auf RT erwärmt und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit zweimal je 10 ml Hexan extrahiert und über eine kurze Kieselgelsäule (2 × 2 cm) filtriert. Es wird mit Hexan nachgewaschen, die gesammelten Eluate werden zur Trockene gebracht. Es bleibt ein gelbes Pulver zurück. Ausb.: 200 mg (56%). Schmp. 68–69 °C. IR: 2038 cm^{-1} , 1968 ($\nu(CO)$); 1H -NMR: $\delta = 0.29$ ppm ($SnCH_3$); ^{13}C -NMR: $\delta = 105.4, 98.2, 76.2$ ppm (C_5R_5), -6.71 ($SnCH_3$). Gef.: C, 26.48; H, 2.12. $C_{11}H_9Cl_4MnO_3Sn$ (504.63) ber.: C, 26.18; H, 1.80%.

Tricarbonyl(tetrachlordiphenylphosphinocyclopentadienyl)mangan (2b)

Aus 435 mg **1a** (1.04 mmol) und 0.64 ml BuLi-Lösung (1.04 mmol) wird wie unter **2a** beschrieben eine Lösung von **1b** erstellt, die mit 0.19 ml PPh_2Cl versetzt und auf RT gebracht wird. Es wird zentrifugiert und der farblose Niederschlag abgetrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittel wird mit 15 ml Pentan gewaschen, zentrifugiert und mit 5 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Der Extrakt wird mit 20 ml Pentan versetzt und über Nacht auf $-20^\circ C$ gekühlt. Der dabei entstehende beige Niederschlag wird isoliert und bei RT mit wenig Hexan gewaschen, worauf ein farbloses Pulver zurückbleibt. Ausb. 197 mg (36%). Schmp. 141–143 °C. IR: 2051 cm^{-1} , 1992, 1974 ($\nu(CO)$); ^{13}C -NMR (Aceton- d_6): $\delta = 104.0, 98.0, 86.5$ ppm (C_5R_5). Gef.: C, 45.57; H, 2.26. $C_{20}H_{10}Cl_4MnO_3P$ (526.02) ber.: C, 45.67; H, 1.92%.

Tricarbonyl(tetrachlorphenylselenocyclopentadienyl)mangan (2c)

655 mg **1a** (1.56 mmol) werden in 10 ml Et₂O bei -40 °C mit 1.0 ml BuLi-Lösung (1.6 mmol) 20 min gerührt und dann mit 450 mg Ph₂Se₂ (1.4 mmol) versetzt. Nach weiteren 15 min wird auf RT gebracht und nach 90 min das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückbleibende rotbraune Öl wird mit zweimal 20 ml Hexan extrahiert; die Extrakte werden über Kieselgel (2 × 4 cm) filtriert. Es wird mit weiteren 20 ml Hexan eluiert, die vereinigten Eluate werden auf 10 ml eingengt und dann auf -78 °C gekühlt. Das ausgefallene Produkt wird isoliert und getrocknet. Ausb. 465 mg (60%). IR: 2046 cm⁻¹, 1980 (ν(CO)); ¹³C-NMR: δ = 105.7, 96.1, 77.9 ppm (C₅R₅). Gef.: C, 34.98; H, 1.40. C₁₄H₅Cl₄MnO₃Se (496.89) ber.: C, 33.8; H, 1.01%.

Bis(tricarbonyltetrachlorcyclopentadienylmangan)sulfid (2d)

Wie üblich wird aus 840 mg **1a** (2.0 mmol) und 1.25 ml BuLi-Lösung bei -60 °C in 10 ml Et₂O eine Lösung von **1b** hergestellt. Nach 10 min wird mit 0.06 ml SCl₂ (1.0 mmol) versetzt und über Nacht auf RT gebracht. Es wird wie immer aufgearbeitet und zum Schluß aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 100 mg (14%). Schmp. 178–180 °C (Zers.). IR: 2042vs, 2038m, 1987vs, 1952w cm⁻¹ (ν(CO)). ¹³C-NMR: δ = 103.9, 96.5, 83.1 ppm (C₅R₅). Gef.: C, 26.51; H, 0.21; S, 5.22. C₁₆Cl₈Mn₂O₆S (713.74) ber.: C, 26.93; H, 0.00; S, 4.49%.

Tricarbonyl(tetrachloroformylcyclopentadienyl)mangan (2e)

583 mg **1a**, 0.87 ml BuLi-Lösung (jeweils 1.39 mmol) und 0.1 ml Dimethylformamid werden in 10 ml Et₂O bei -60 °C zur Reaktion gebracht. Innerhalb 4 h wird auf RT gebracht und dann das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Das zurückbleibende braune Öl wird nacheinander mit 15 ml 2*n*-HCl und 20 ml Toluol versetzt. Die orangebraune Toluolphase wird abgetrennt und zur Trockene gebracht. Es wird mit 10 ml Hexan ausgerührt, vom Ungelösten abgetrennt, auf 3 ml eingengt und an Silicagel (5 × 2 cm) chromatographiert. Das Eluat mit Et₂O wird zur Trockene gebracht, in wenig Hexan aufgenommen und durch Abkühlen auf -30 °C zur Kristallisation gebracht. Das gelbe Pulver wird isoliert und getrocknet. Ausb. 235 mg (46%). Schmp. 64–65 °C. IR: 2051 cm⁻¹, 1992, 1984 (ν(MCO)), 1708 (ν(CHO)). ¹³C-NMR: δ = 182.6 (CHO), 100.4, 98.0, 76.8 (C₅R₅).

Umsetzung von 1b mit N,N-Bis(trimethylsilyl)-O-mesitylsulfonyl-hydroxylamin

900 mg **1a** (2.14 mmol) werden in 15 ml Et₂O bei -60 °C mit zuerst 1.34 ml BuLi-Lösung (2.14 mmol) und dann 770 mg MesSO₂ON(SiMe₃)₂ (2.14 mmol) versetzt. Nachdem auf RT erwärmt wird, wird das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen, und der Rückstand wird zweimal mit je 20 ml Hexan verrührt. Der hexanlösliche Teil wird mit 20 ml Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und zur Trockene gebracht. Es wird mit je 10 ml Et₂O und H₂O sowie einigen Tropfen konz. HCl versetzt, wobei sich die Etherphase orange färbt. Diese wird abgetrennt, mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und zur Trockene eingedampft. Nach erneuter Zugabe von Hexan wird ein farbloser Niederschlag erhalten (laut IR-Spektrum handelt es sich um MesSO₂ONH₂) und eine orange Lösung, die nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum lediglich (C₅Cl₄H)Mn(CO)₃ liefert.

(Aminotetrachlorocyclopentadienyl)tricarboxylmangan (2f)

Ca. 500 mg **3c** (≤ 1.22 mmol, sh. unten) werden in 20 ml Methylcyclohexan 30 min bei 80 °C gerührt. Es wird über *Hyflo*-kieselgur filtriert und das Filtrat zur Trockene gebracht. Das zurückbleibende Öl wird mit zweimal je 10 ml Hexan ausgerührt. Es wird vom Ungelösten abgetrennt und zur Trockene gebracht. Der Rückstand (**3d**) wird in 20 ml 10%iger wäßriger Kalilauge 30 min am Rückfluss gekocht und nach dem Erkalten mit 30 ml Et₂O extrahiert. Die abgetrennte Etherphase wird mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und zur Trockene gebracht. Ausb. 50 mg ($\approx 11\%$). IR (CH₂Cl₂): 2043sh, 2033 cm⁻¹, 1958 ($\nu(\text{CO})$); (Nujol): 3490m, 3392s ($\nu(\text{NH}_2)$). ¹³C-NMR: $\delta = 118.3, 94.2, 76.8$ ppm (C₅R₅).

Tricarboxyl(tetrachlorocyanocyclopentadienyl)mangan (2g)

250 mg **3e** (0.6 mmol, sh. unten) werden in ca. 5 ml POCl₃ gelöst und bei 120 °C 15 min gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird vorsichtig in 4 °C kaltes Wasser eingetropft und dreimal mit je 10 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. hinterbleibt ein gelbes Pulver. Schmp. 73–75 °C (Zers.). IR: 2055 cm⁻¹, 1995, 1991 ($\nu(\text{CO})$), 2246vw ($\nu(\text{CN})$). ¹³C-NMR: $\delta = 100.5, 96.6, 61.0$ ppm (C₅R₅). Gef.: C, 29.89; H, 0.68; N, 3.69. C₉Cl₄MnNO₃ (366.86) ber.: C, 29.47; H, 0.00; N, 3.82%.

Tricarboxyl(chlorocarbonyltetrachlorocyclopentadienyl)mangan (3b)

360 mg **3a** (0.94 mmol) werden in 20 ml CH₂Cl₂ mit 0.08 ml Oxalylchlorid (0.94 mmol) und 1 Tropfen Dimethylformamid 60 h bei RT gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. wird der Rückstand mit 20 ml Hexan extrahiert. Der zur Trockene eingeeengte Extrakt liefert ein gelbes Pulver. Ausb. 345 mg (91%). Schmp. 60 °C (Zers.). IR: 2056 cm⁻¹, 1997, 1992 ($\nu(\text{MCO})$), 1719, 1673 ($\nu(\text{COCl})$). ¹³C-NMR (Aceton-*d*₆): $\delta = 160.7$ (COCl), 101.7, 98.6, 77.4 ppm (C₅R₅). Gef.: C, 27.32; H, 0.15. C₉Cl₅MnO₄ (404.30) ber.: C, 26.74; H, 0.00%.

(Azidocarbonyltetrachlorocyclopentadienyl)tricarboxylmangan (3c)

800 mg **3b** (1.98 mmol) werden in 20 ml Aceton gelöst, auf –20 °C gekühlt und portionsweise mit 100 mg NaN₃ (1.54 mmol) versetzt. Nach 45 min Rühren bei 0 °C werden 5 ml H₂O zugegeben. Man rührt dann weitere 15 min. Anschließend wird mit zweimal je 10 ml Et₂O extrahiert. Die Etherextrakte werden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und vollständig i.Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit 20 ml Hexan verrührt, filtriert und zur Trockene gebracht. Ausb. 520 mg (64%). Schmp. 51–53 °C (Zers.). IR: 2053 cm⁻¹, 1991, 1986 ($\nu(\text{MCO})$), 2260 ($\nu(\text{N}_3)$), 1703 ($\nu(\text{CON}_3)$). Gef.: C, 26.04; H, 0.56; N, 10.10. C₉Cl₄MnN₃O₄ (410.87) ber.: C, 26.31; H, 0.00; N, 10.23%.

(Amidotetrachlorocyclopentadienyl)tricarboxylmangan (3e)

150 mg **3b** (0.37 mmol) werden in 15 ml Hexan gelöst und 1 h in einer N₂/NH₃-Atmosphäre gerührt. Der ausgefallene farblose Niederschlag wird durch Zentrifugieren isoliert, mit Wasser gewaschen und über P₂O₅ getrocknet. Ausbeute 130 mg (91%). Schmp. 131–133 °C. Form I: IR (CH₂Cl₂): 2046 cm⁻¹, 1978 ($\nu(\text{MCO})$); (Nujol): 1694, 1586 ($\nu(\text{CONH}_2)$). ¹³C-NMR: (Aceton-*d*₆): $\delta = 159.7$ (CONH₂), 97.4, 95.8, 88.6 ppm (C₅R₅). Gef.: C, 28.09; H, 0.71; N, 3.72. C₉H₂Cl₄MnNO₄ (384.87) ber.: C, 28.09; H, 0.52; N, 3.64%.

Umsetzung von 3e mit Tosylchlorid und Pyridin

430 mg **3e** (1.12 mmol) werden bei 0 °C in 5 ml Pyridin mit einer Lösung von 230 mg Tosylchlorid (1.20 mmol) in 2 ml Pyridin versetzt. Nach 15 min wird in 20 ml Wasser eingegossen, kurz gerührt und dann mit 20 ml Et₂O überschichtet. Die nun gelbe etherische Phase wird abgetrennt, mit MgSO₄ getrocknet und anschließend zur Trockene eingedampft. Es wird mit 20 ml Hexan versetzt, wobei eine gelbe Lösung und ein gelber Niederschlag erhalten werden. Der Niederschlag wird isoliert und getrocknet. Ausb. 305 mg. Schmp. 133–135 °C. Aus der gelben Hexanlösung werden Kristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse verwendet werden. Form II: IR (Nujol): 1708w, 1655vs, 1608m cm⁻¹ ($\nu(\text{CONH}_2)$).

Umsetzung von 1a mit CuCN in Pyridin

112 mg **1a** werden mit 1 g CuCN in 20 ml Pyridin 90 min am Rückfluss gekocht, wobei sich die Lösung schwarz färbt. Nach dem Abkühlen wird 20 ml Hexan zugesetzt, kurz gerührt und abgefrittet. Der Rückstand auf der Fritte wird mit 20 ml Pyridin extrahiert. Durch eindiffundierendes Pentan wird im Extrakt ein erster schwarzer Niederschlag erhalten, der abgetrennt wird. In der filtrierten Fällungslösung läßt sich mit weiterem Pentan ein grüner Niederschlag fällen, aus dem nach erneuter Filtration mit heißem Acetonitril Cu(py)₂Br₂ und Cu(py)₂Cl₂ (durch IR-Spektren und C–H–N-Analyse charakterisiert) extrahiert werden können. Erneutes Auflösen des Extraktionsrückstandes in Pyridin liefert nach Eindiffusion von Pentan einige wenige blaue Kristalle. Eine Kristallstrukturanalyse erweist diese als polymeres [(NC)Cu(py)₂(CN)Cu(py)₂Cl]_x.

(Tetrachlorcyclopentadienyl)(cyclooctadien)rhodium (4c)

300 mg **4a** (0.67 mmol) werden in 10 ml Et₂O bei –60 °C mit 0.42 ml BuLi-Lösung versetzt. Nach einigen Minuten werden einige Tropfen H₂O zugegeben und innerhalb 2 h auf RT gebracht. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit 20 ml Pentan ausgewaschen. Die Pentanlösung wird zur Trockene gebracht. ¹H-NMR: δ = 5.29d (²J(¹⁰³Rh–¹H) = 0.8 Hz, C₅H), 3.66s (=CH), 1.92m (–CH₂). ¹³C-NMR (hier und im folgenden nur Resonanzen des Cyclopentadienylrings): δ = 96.5d (¹J(¹⁰³Rh–¹³C) = 3.7 Hz), 93.8d (4.3 Hz), 85.4d (3.6 Hz).

(Tetrachlormethylcyclopentadienyl)(cyclooctadien)rhodium (4d)

335 mg **4a** (0.75 mmol) werden bei –60 °C in 10 ml Et₂O mit 0.47 ml BuLi-Lösung (0.75 mmol) und 0.05 ml MeI (0.75 mmol) zur Reaktion gebracht. Nachdem die Temperatur auf RT angestiegen ist, wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit zweimal 10 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden bis auf 2 ml eingeeengt und an einer Kieselgelsäule (5 × 2 cm) chromatographiert. Das Eluat mit Hexan wird zur Trockene gebracht. Ausb.: 70 mg (22%). Schmp. 70 °C (Zers.). Gef.: C, 37.82; H, 3.28. C₁₄H₁₅Cl₄Rh (428.00) ber.: C, 39.29; H, 3.53%.

(Tetrachlortrimethylsilylcyclopentadienyl)(cyclooctadien)rhodium (4e)

530 mg **4a** (1.18 mmol) werden in 10 ml Et₂O bei –60 °C mit 0.74 ml BuLi-Lösung (1.18 mmol) 30 min gerührt. Nach Zugabe von 0.16 ml SiMe₃Cl (1.18 mmol) wird die Lösung langsam auf –20 °C erwärmt und dann bei dieser Temperatur das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Weitere Aufarbeitung wie bei **4d**. Ausb.: 490

mg (85%). Schmp. 104–06 °C. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.42\text{s}$ (SiCH_3), 3.62s ($=\text{CH}$), 1.98m (CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 99.6\text{d}$ (3.6 Hz), 98.9d (4.4 Hz), 92.0d (2.6 Hz). Gef.: C, 39.03; H, 4.37. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{Cl}_4\text{RhSi}$ (486.15) ber.: C, 39.53; H, 4.35%.

(Tetrachlordimethylsilylcyclopentadienyl)(cyclooctadien)rhodium (4f)

500 mg **4a** (1.11 mmol) werden in 10 ml Et_2O bei -60°C mit 0.69 ml BuLi-Lösung (1.11 mmol) 15 min gerührt. Nach Zugabe von 0.12 ml SiMe_2HCl (1.11 mmol) wird während 2.5 h auf -30°C erwärmt und dann bei dieser Temperatur das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der Rückstand wird wie üblich aufgearbeitet. Ausb.: 460 mg (87%). Schmp. 70–71 °C. IR (Nujol): 2145 cm^{-1} ($\nu(\text{SiH})$). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.78\text{sp}$ ($^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 3.8\text{ Hz}$) (SiH), 0.42d (3.9 Hz) (SiCH_3), 3.62s ($=\text{CH}$), 1.95 m (CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 99.5\text{d}$ (3.0 Hz), 99.0d (4.4 Hz), 89.9d (2.9 Hz) (C_5R_5). Gef.: C, 37.99; H, 4.03. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{Cl}_4\text{RhSi}$ (472.12) ber.: C, 38.16; H, 4.06%.

(Tetrachlorotrimethylstannylcyclopentadienyl)(cyclooctadien)rhodium (4g)

570 mg **4a** (1.27 mmol) werden in 15 ml Et_2O bei -60°C mit 0.8 ml 1.6*m* BuLi-Lösung (1.27 mmol) versetzt und 5 min gerührt. Dann wird 0.25 g SnMe_3Cl (1.27 mmol) zugegeben und innerhalb 3 h auf -10°C gebracht. Bei dieser Temperatur wird das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen. Der Rückstand wird bei RT zweimal mit je 15 ml Hexan extrahiert und wie üblich aufgearbeitet. Ausb.: 330 mg (45%). Schmp. 102–104 °C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.41\text{s}$ (SnCH_3), 3.65s ($=\text{CH}$), 1.99m (CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 100.0\text{d}$ (5.1 Hz), 98.9d (3.6 Hz), 90.6d (3.0 Hz). Gef.: C, 33.27; H, 3.59. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{Cl}_4\text{RhSn}$ (576.66) ber.: C, 33.33; H, 3.67%.

(Carboxytetrachlorcyclopentadienyl)(cyclooctadien)rhodium (4h)

640 mg **4a** (1.43 mmol) werden in 15 ml Et_2O bei -60°C mit 0.89 ml BuLi-Lösung (1.43 mmol) 15 min gerührt. Dann wird ein Stückchen Trockeneis zugesetzt und langsam auf RT erwärmt. Der entstandene Niederschlag wird isoliert und mit einer Mischung von 10 ml Et_2O und 20 ml H_2O behandelt. Die abgetrennte wäßrige Phase wird mit 20 ml Et_2O und 2 ml konz. HCl gerührt. Die nun orange Et_2O -Phase wird über MgSO_4 getrocknet, filtriert und i.Vak. eingedampft. Das zurückbleibende braune Öl wird durch Verrühren mit Hexan zur Kristallisation gebracht. Weitere Reinigungsversuche durch Umkristallisation aus polaren Lösungsmitteln führten zur Schwarzfärbung und Zersetzung des Produktes. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verliert das $=\text{CH}$ -Signal bei $\delta = 3.68\text{ ppm}$ an Intensität und ein neues Signal bei 4.29 ppm entsteht. Während das erste Signal ähnlich denen der anderen Verbindungen **4** ist, entspricht das zweite Verbindungen vom Typ $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$.

Dank

Herrn Prof. Dr. W. Beck danken wir für sein förderndes Interesse und die Unterstützung mit Institutsmitteln.

Literatur

- 1 IV. Mitteilung: K. Stünkel und D. Steiner, Chem. Ber., im Druck.
- 2 D.W. Macomber, W.P. Hart und M.D. Rausch, Adv. Organomet. Chem., 21 (1982) 1.

- 3 (a) K. Sünkel und D. Motz, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 799; (b) K. Sünkel und D. Motz, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 970; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 939.
- 4 Dies wurde anhand einer Kristallstrukturanalyse von vermeintlichem **2b** gefunden. K. Sünkel, unveröffentlicht.
- 5 (a) M.D. Rausch, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 3579; (b) M. Herberhold und P. Leitner, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 153.
- 6 (a) G. Boche, N. Mayer, M. Bernheim und K. Wagner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 733; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 687; (b) F.D. King und D.R.M. Walton, *Synthesis*, (1975) 788.
- 7 M. Sato, T. Ito, I. Motoyama, K. Watanabe und K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42 (1969) 1976.
- 8 Die Struktur dieser polymeren Cu^I-Cu^{II}-Verbindung konnte kristallographisch bestimmt werden: K. Sünkel, unveröffentlicht.
- 9 C. Grundmann in J. Falbe (Hrsg.), *Houben-Weyl, Methoden der Org. Chem.*, 4. Aufl., Bd. E5, S. 1358, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1985.
- 10 Kristalldaten: Größe: 0.26 × 0.17 × 0.52 mm³; monoklin *C2/c*; *a* 1538.3(4), *b* 2037.1(12), *c* 953.85(34) pm, β 113.602(25)°. *V* 2.738 nm³. *Z* = 8. 3133 Reflexe gemessen ($4 \leq 2\theta \leq 45^\circ$; $\pm h$, $+k$, $+l$), 1625 unabhängig, 1313 davon beobachtet mit ($I \geq 2\sigma(I)$). Syntex P2₁-Diffraktometer, Mo-*K*_α-Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scan ($\Delta\omega = 1^\circ$, $4 \leq \dot{\omega} \leq 30^\circ/\text{min}$). Empirische Absorptionskorrektur mit 10 Reflexen: $T_{\text{max}} = 0.442$, $T_{\text{min}} = 0.389$. $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 17.10 \text{ cm}^{-1}$. Strukturlösung mit SHELXTL 4.1 mit Hilfe direkter Methoden und anschließender Differenzfourierzyklen. 112 verfeinerte Parameter (Mangan, Chlor, Stickstoff und Acylsauerstoff anisotrop; Wasserstoffe am Stickstoff nicht eindeutig lokalisierbar und deshalb weggelassen). $R = 0.0599$, $R_w = 0.0642$. Restelektronendichte 0.7, lokalisiert in der Anisotropie der Metallcarbonylgruppen.
- Ebenengleichungen:*
- E1 (C11 bis C15): $2.183x + 15.018y - 6.316z + 0.2142 = 0$
- E2 (C11, C16, O4, N1) $10.273x - 15.129y - 2.98z - 0.5045 = 0$
- Atomabstände zu E1 (in pm):*
- Mn1: 176.7; C11: 1.49; C12: -1.21; C13: 0.46; C14: 0.50; C15: -1.24; C16: 1.18; O4: 97.76; N1: -105.36; Cl12: -12.40; Cl13: -15.53; Cl14: -16.69; Cl15: -17.81.
- Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53639, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 11 K.J. Reimer und A. Shaver, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2707.