

Journal of Organometallic Chemistry, 381 (1990) 379–389
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20385

Chalkogenderivate des Cyclopentadienyl-tricarbonyl-mangans und -rheniums, $[(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4]_2\text{E}_n$ (M = Mn, Re; E = S, Se, Te; $n = 2, 1$)

Max Herberhold* und Martin Biersack

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 101251, D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 28. August 1989)

Abstract

The lithio derivatives of the half-sandwich complexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3$ (M = Mn, Re) take up chalcogens E to give chalcogenolate intermediates of the type $\{(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{ELi}\}$ which, upon air oxidation, are transformed into the dichalcogenides $[(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4]_2\text{E}_2$ (E = S, Se, Te). Direct reaction of the lithio derivatives with SCl_2 gives the sulfides $[(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4]_2\text{S}$, whereas the corresponding reaction with SeCl_4 and TeCl_4 , followed by reductive dehalogenation using aqueous Na_2S solution, gives the analogous selenides and tellurides, $[(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4]_2\text{E}$ (M = Mn, Re; E = S, Se, Te). The phenylphosphino-substituted complexes $[(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4]_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$ (M = Mn, Re) are also described. All new compounds are characterized by their IR and mass spectra, and, in particular, by their ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectra.

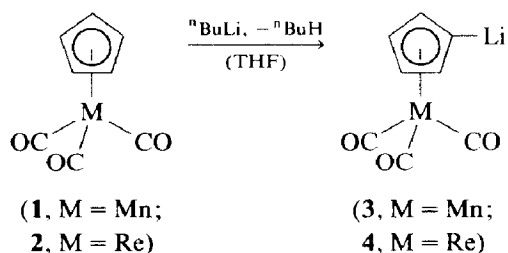
Zusammenfassung

Die Lithiumderivate der Halbsandwich-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3$ (M = Mn, Re) nehmen Chalkogene E auf und bilden Chalkogenolat-Zwischenstufen des Typs $\{(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{ELi}\}$, die durch Luftoxidation in die Dichalkogenide $[(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4]_2\text{E}_2$ (E = S, Se, Te) übergeführt werden. Direkte Reaktion der Lithiumderivate mit SCl_2 ergibt die Sulfide $[(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4]_2\text{S}$, während die entsprechende Umsetzung mit SeCl_4 und TeCl_4 – nach reduktiver Enthalogenerung durch wässrige Na_2S -Lösung – zu den analogen Seleniden und Telluriden, $[(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4]_2\text{E}$ (M = Mn, Re; E = S, Se, Te) führt. Die phenylphosphino-substituierten Komplexe $[(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4]_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$ (M = Mn, Re) werden ebenfalls beschrieben. Alle neuen Verbindungen werden anhand ihrer IR- und Massenspektren sowie insbesondere durch ihre ^1H , ^{13}C und ^{31}P NMR-Spektren charakterisiert.

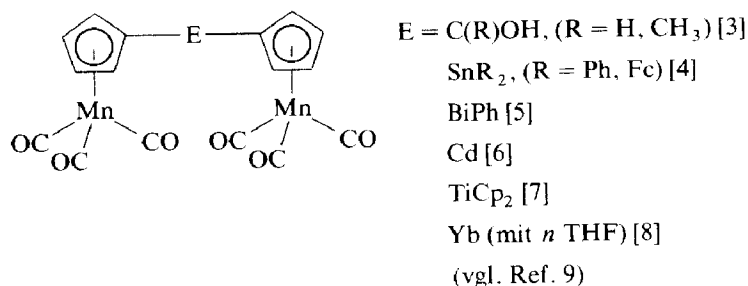
Einleitung *

Ausgehend von der Umsetzung von Ferrocenyl-lithium, FcLi , mit Chalkogenen ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) lassen sich die Ferrocenyl-Chalkogenide Fc_2E_2 und Fc_2E darstellen [1]. In Fortführung dieser Arbeiten haben wir die Reaktionen der Lithiumderivate von Cyclopentadienyl-tricarbonyl-mangan und -rhenium, $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (**1**) bzw. $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ (**2**), mit den elementaren Chalkogenen $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ und mit Chalkogenhalogeniden untersucht. Im folgenden werden die beiden Reihen der Dichalkogenide und der Monochalkogenide, $[(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4]_2\text{E}_n$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}; n = 2, 1$) beschrieben. Zum Vergleich wurden auch die phenylphosphino-substituierten Zweikernkomplexe $[(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4]_2\text{PPh}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) synthetisiert.

Die durch Lithiierung von **1** und **2** leicht zugänglichen Lithiumverbindungen **3** und **4** werden zur Synthese ring-substituierter Derivate von **1** und **2** häufig verwendet [2].



Zweikernige Mangankomplexe $[(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4]_2\text{E}$ mit einer Brücke E zwischen den Cyclopentadienylringen konnten ausgehend von $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{Li}$ (**3**) dargestellt werden:



Analoge Rheniumkomplexe $[(\text{CO})_3\text{ReC}_5\text{H}_4]_2\text{E}$ ($\text{E} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}$ [3], Cd [6]) sind seltener, aber ebenfalls bekannt. Durch Umsetzung von **3** mit Tri- oder Tetrachloriden lassen sich in entsprechender Weise trinukleare und tetranukleare Komplexe wie $[(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4]_3\text{M}$ ($\text{M} = \text{Sb}$ [10], Bi [10,11], CH_3Si [12]) bzw. $[(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4]_4\text{Sn}$ [4] erhalten (vgl. Ref. 9). Erstaunlicherweise wurden die Reaktionen der Lithiumverbindungen **3** und **4** mit Chalkogenen ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) oder Chalkogenhalogeniden bisher anscheinend nicht untersucht.

Eine Reihe von einkernigen alkylthio- und phenylthio-substituierten Cyclopentadienyl-tricarbonyl-mangan-Komplexen wurde seit 1988 von Sünkel [13–16] beschrieben, sie sind ausgehend von $(\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br})\text{Mn}(\text{CO})_3$ über die reaktive

* Abkürzungen: Cp = η^5 -Cyclopentadienyl ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), Fc = η^1 -Ferrocenyl ($\text{C}_5\text{H}_5\text{FcC}_5\text{H}_4$ -), $n\text{Bu}$ = n Butyl (C_4H_9 -), Me = Methyl (CH_3 -), Ph = Phenyl (C_6H_5 -).

Lithiumverbindung $(C_5Cl_4Li)Mn(CO)_3$ [13] und deren nachfolgende Umsetzung mit Disulfiden R_2S_2 zugänglich [13,15,16]. Die Tetrachlorocyclopentadienyl-Komplexe $[C_5Cl_4(SR)]Mn(CO)_3$ ($R = Me$ [13], nBu [15], Ph [13]) sowie $[C_5Cl_4(SePh)]Mn(CO)_3$ [16] können erneut lithiiert und so stufenweise weiter substituiert werden. Im Falle $R = ^nBu$ und Ph liessen sich höchstens drei Thio-substituenten unter Bildung von $[1,2,4-C_5Cl_2(SR)_3]Mn(CO)_3$ [15] in den Komplex einschleusen, während im günstigsten Falle $R = Me$ sämtliche 5 Ringpositionen unter Bildung von $[C_5(SMe)_5]Mn(CO)_3$ [14,15] durch Methylthiolat-Substituenten besetzt werden konnten. Den in der hier vorliegenden Arbeit untersuchten Zweikernkomplexen entsprechen die perchlorierten Derivate $[(CO)_3MnC_5Cl_4]_2S_n$ ($n = 1$ [16], 2 [17]).

Im übrigen ist von den nachfolgend charakterisierten Komplexen **5–10** nur $[(CO)_3MnC_5H_4]_2S_2$ (**5a**) [18] schon früher auf anderem Wege erhalten worden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutzgasatmosphäre in gut getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Pentan, Hexan, Toluol und Tetrahydrofuran wurden über Na/K-Legierung, Dichlormethan über P_4O_{10} getrocknet.

Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Merck), zur Dünnschichtchromatographie TLC-Kieselgel 60 GF₂₅₄ (Merck) verwendet.

Bei den Umsetzungen in THF-Lösung muss vor allem bei den Manganverbindungen auf Lichtausschluss geachtet werden, damit eine Decarbonylierung und die Entstehung THF-stabilsierter Komplexfragmente vermieden wird, die zu Nebenreaktionen führen kann.

*Darstellung der Dichalkogenide $[(CO)_3MC_5H_4]_2E_2$ (**5a–c**, **6a–c**)*

In einem Schlenkrohr werden 305 mg (1.5 mmol) $CpMn(CO)_3$ (**1**) bzw. 238 mg (0.71 mmol) $CpRe(CO)_3$ (**2**) in 20 ml THF gelöst und bei $-78^\circ C$ mit der äquivalenten Menge $^nButyl-lithium$ (1.6-molare Hexanlösung, Fluka) umgesetzt. Die Lösung wird eine Stunde bei $-78^\circ C$ gerührt und anschliessend mit der äquivalenten Menge des fein pulverisierten Chalkogens versetzt. Nach Entfernen der Kühlung wärmt sich die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur auf, dabei wird bei etwa $-20^\circ C$ ein Farbumschlag von hellgelb nach hellrot beobachtet. Nach Erreichen der Raumtemperatur wird die Lösung 1 h an Luft gerührt, wobei die Farbe nach braun umschlägt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen, das Rohprodukt in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und auf eine mit Kieselgel (in Hexan) gefüllte Chromatographiersäule gegeben. Die Manganderivate **5a–c** wurden mit Hexan/ CH_2Cl_2 (8/3) und die Rheniumverbindungen **6a–c** mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1/1) eluiert.

$[(CO)_3MnC_5H_4]_2S_2$ (**5a**), gelb, Schmp. $123–124^\circ C$ (Lit. $126.5–127.5^\circ C$ [18]), Ausbeute 112 mg (32%), Molmasse 470 (massenspektroskopisch). $C_{16}H_8Mn_2O_6S_2$ (470.22).

$[(CO)_3MnC_5H_4]_2Se_2$ (**5b**), gelbgrün, Schmp. $146–147^\circ C$, Ausbeute 200 mg (47%). Molmasse 566 (massenspektroskopisch, bez. auf ^{80}Se). $C_{16}H_8Mn_2O_6Se_2$ (564.02).

$[(CO)_3MnC_5H_4]_2Te_2$ (**5c**), orange, Schmp. $183–184^\circ C$, Ausbeute 200 mg (40%), Molmasse 666 (massenspektroskopisch, bez. auf ^{130}Te). $C_{16}H_8Mn_2O_6Te_2$ (661.30).

$[(\text{CO})_3\text{ReC}_5\text{H}_4]_2\text{S}_2$ (**6a**), gelb, Schmp. 155–157 °C, Ausbeute 110 mg (42%), Molmasse 734 (massenspektroskopisch, bez. auf ^{187}Re). $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_6\text{Re}_2\text{S}_2$ (732.74).

$[(\text{CO})_3\text{ReC}_5\text{H}_4]_2\text{Se}_2$ (**6b**), gelb, Schmp. 178–179 °C, Ausbeute 133 mg (45%), Molmasse 830 (massenspektroskopisch, bez. auf ^{80}Se und ^{187}Re). (Gef.: C, 22.73; H, 1.03; Re, 45.9; Se, 19.2. $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_6\text{Re}_2\text{Se}_2$ (826.54) ber.: C, 23.24; H, 0.97; Re, 45.05; Se, 19.10%).

$[(\text{CO})_3\text{ReC}_5\text{H}_4]_2\text{Te}_2$ (**6c**), orange, Schmp. 216–218 °C, Ausbeute 95 mg (29%), Molmasse 930 (massenspektroskopisch, bez. auf ^{130}Te und ^{187}Re). $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_6\text{Re}_2\text{Te}_2$ (923.82).

*Darstellung der Monosulfide $[(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4]_2\text{S}$ (**7a**, **8a**)*

310 mg (1.52 mmol) $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (**1**) bzw. 228 mg (0.68 mmol) $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ (**2**) wurden in 20 ml THF gelöst und bei -78°C mit der äquivalenten Menge an n -Butyl-lithium umgesetzt. Die Lösung wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschliessend wurden 48.6 μl (0.76 mmol) bzw. 21.5 μl (0.34 mmol) SCl_2 , gelöst in 5 ml THF, langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur gebracht und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand des Ansatzes mit $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ wurde in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert; dabei konnte $[(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4]_2\text{S}$ (**7a**) mit Hexan/ CH_2Cl_2 (8/3) eluiert werden. Der nur schwach gefärbte Komplex $[(\text{CO})_3\text{ReC}_5\text{H}_4]_2\text{S}$ (**8a**) liess sich besser isolieren, wenn der Reaktionsrückstand über DC-Platten (0.5 mm, TLC-Kieselgel) unter Verwendung von Pentan/Toluol (5/2) als Solvens aufgetrennt wurde.

$[(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4]_2\text{S}$ (**7a**), gelbgrün, Schmp. 95–96 °C, Ausbeute 150 mg (45%), Molmasse 438 (massenspektroskopisch). $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Mn}_2\text{O}_6\text{S}$ (438.16).

$[(\text{CO})_3\text{ReC}_5\text{H}_4]_2\text{S}$ (**8a**), gelb, Schmp. 104–106 °C, Ausbeute 50 mg (21%), Molmasse 702 (massenspektroskopisch, bez. auf ^{187}Re). $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_6\text{Re}_2\text{S}$ (700.68).

*Darstellung der Monochalkogenide $[(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4]_2\text{E}$ ($\text{E} = \text{Se}$ (**7b**, **8b**); Te (**7c**, **8c**))*

In einem Schlenkrohr werden 294 mg (1.44 mmol) $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (**1**) bzw. 240 mg (0.72 mmol) $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ (**2**) in 20 ml THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Die Lösung wird mit der äquivalenten Menge n -Butyl-lithium versetzt und 1 h bei -78°C gerührt. Anschliessend wird eine THF-Lösung (20 ml) von 160 mg SeCl_4 bzw. 194 mg TeCl_4 (jeweils 0.72 mmol) langsam zur Lösung von **3** zugetropft. In analoger Weise wird **4** mit 79 mg SeCl_4 bzw. 95 mg TeCl_4 (jeweils 0.36 mmol) umgesetzt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur gebracht, das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand in 50 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Zu dieser CH_2Cl_2 -Lösung wird eine Lösung von 244 mg (1 mmol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Wasser gegeben. Das entstehende Zweiphasen-System wird im Verlauf von 15 min mehrmals kräftig durchgeschüttelt. Anschliessend wird die organische Phase abgetrennt und mit 30 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird die CH_2Cl_2 -Lösung auf wenige ml eingengt, das Konzentrat wird auf eine mit Kieselgel (in Hexan) gefüllte Säule aufgetragen und chromatographiert. Die Manganverbindungen wurden mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1/1) in einer gelben (**7b**) bzw. orangen Zone (**7c**) eluiert. $[(\text{CO})_3\text{ReC}_5\text{H}_4]_2\text{Te}$ (**8c**) wurde mit derselben Lösungsmittelkombination in einer gelben Zone erhalten. Die nur schwach gefärbte Selenverbindung **8b** konnte durch Auftrennung über DC-Platten mit Pentan/Toluol (5/3) isoliert werden.

$[(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4]_2\text{Se}$ (**7b**), gelbgrün, Schmp. 119–120 °C, Ausbeute 150 mg (43%), Molmasse 486 (massenspektroskopisch, bez. auf ^{80}Se). $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Mn}_2\text{O}_6\text{Se}$ (485.06).

$[(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4]_2\text{Te}$ (**7c**), orange, Schmp. 162–164 °C, Ausbeute 155 mg (40%), Molmasse 536 (massenspektroskopisch, bez. auf ^{130}Te). $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Mn}_2\text{O}_6\text{Te}$ (533.70).

$[(\text{CO})_3\text{ReC}_5\text{H}_4]_2\text{Se}$ (**8b**), gelb, Schmp. 110–111 °C, Ausbeute 54 mg (20%), Molmasse 752 (massenspektroskopisch, bez. auf ^{80}Se und ^{187}Re). $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_6\text{Re}_2\text{Se}$ (747.58).

$[(\text{CO})_3\text{ReC}_5\text{H}_4]_2\text{Te}$ (**8c**), orange, Schmp. 174–176 °C, Ausbeute 100 mg (35%), Molmasse 802 (massenspektroskopisch, bez. auf ^{130}Te und ^{187}Re). $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_6\text{Re}_2\text{Te}$ (796.22).

*Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4]_2\text{PPh}$ (**9**, **10**)*

326 mg (1.6 mmol) $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (**1**) bzw. 222 mg (0.66 mmol) $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ (**2**) werden in 20 ml THF gelöst und bei -78°C mit der äquivalenten Menge an n -Butyl-lithium versetzt. Nach einstündigem Rühren bei -78°C wird zu dieser Lösung der Lithiumderivate **3** bzw. **4** eine THF-Lösung (10 ml) von 108 μl (0.8 mmol) bzw. 44.7 μl (0.33 mmol) PhPCl_2 zugegeben. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert. Die Manganverbindung **9** wurde mit Hexan/ CH_2Cl_2 (8/3), das Rheniumderivat **10** mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1/1) in einer jeweils farblosen Zone eluiert. Bei der Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan (1/2) fällt **9** in Form hellgelber, **10** in Form farbloser Kristalle an.

$[(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4]_2\text{PPh}$ (**9**), gelb, Schmp. 170–171 °C, Ausbeute 150 mg (37%), Molmasse 514 (massenspektroskopisch). $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{Mn}_2\text{O}_6\text{P}$ (514.20).

$[(\text{CO})_3\text{ReC}_5\text{H}_4]_2\text{PPh}$ (**10**), farblos, Schmp. 188–189 °C, Ausbeute 160 mg (63%), Molmasse 778 (massenspektroskopisch, bez. auf ^{187}Re). $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{PRe}_2$ (776.72).

Spektroskopische Messungen

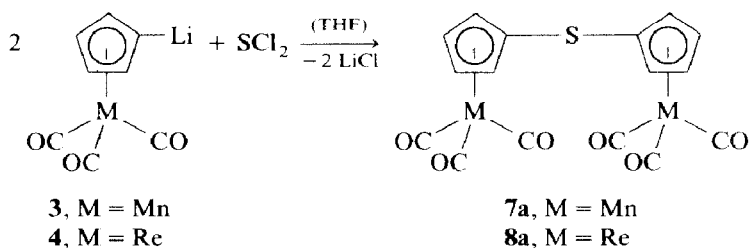
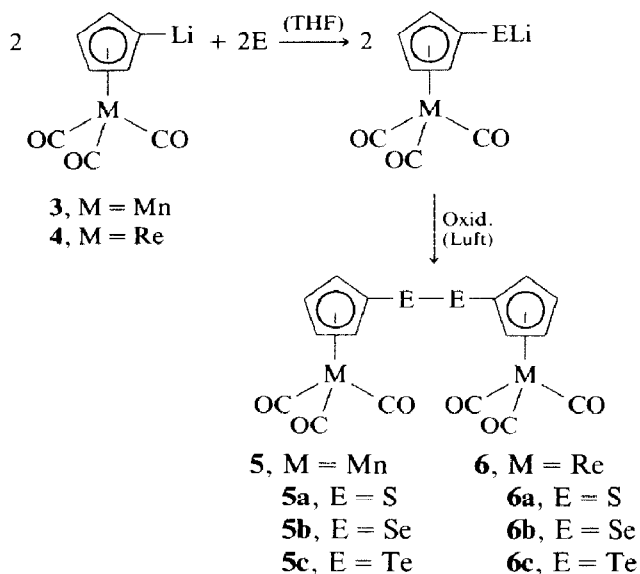
IR-Spektren: Perkin Elmer 983 G (THF-Lösungen). ^1H und ^{13}C NMR-Spektren: JEOL FX 90Q und Bruker AC 300 (CDCl_3 -Lösungen). ^{31}P NMR-Spektren: JEOL FX 90Q (CDCl_3 -Lösungen). Massenspektren: VARIAN MAT CH7 (Ionisierungsenergie 70 eV).

Ergebnisse und Diskussion

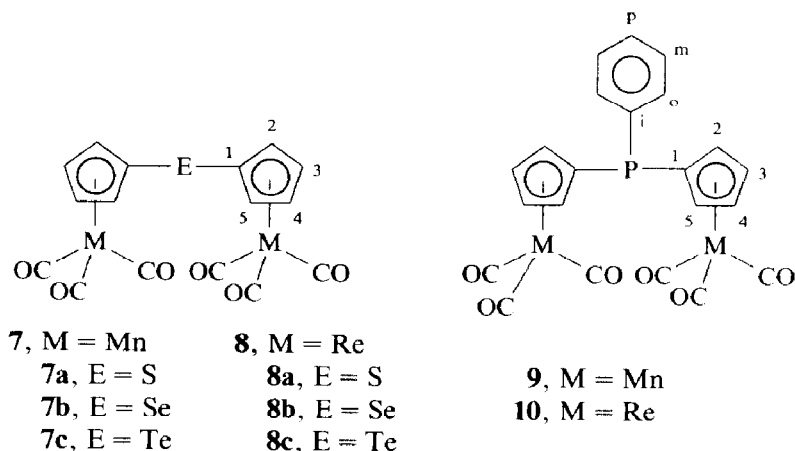
Darstellung der Verbindungen

Die Einschlebung von Chalkogen in die Cyclopentadienylring–Lithium-Bindung von **3** und **4** macht keine Probleme. Die gebildeten Insertionsprodukte " $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{ELi})\text{M}(\text{CO})_3]$ " (E = S, Se, Te; M = Mn, Re) brauchen nicht isoliert zu werden, sondern lassen sich direkt mit Luftsauerstoff zu den Bis(tricarbonylmetallcyclopentadienyl)dichalkogeniden **5a–c** und **6a–c** oxidieren.

Zur Darstellung der Monochalkogenid-Komplexe **7a–c** und **8a–c** können die Chalkogenhalogenide mit **3** bzw. **4** umgesetzt werden. Die Reaktion mit Schwefeldichlorid verläuft wie erwartet.



Für die Synthese der Selen- und Tellurkomplexe **7b, c** und **8b, c** wurden die käuflichen Tetrahalogenide SeCl_4 und TeCl_4 mit **3** bzw. **4** im Molverhältnis 1/2 zur Reaktion gebracht. Die vermutlich entstehenden Zwischenstufen $\{[(\text{CO})_3\text{M}(\text{C}_5\text{H}_4)]_2\text{ECl}_2\}$ (E = Se, Te) wurden unmittelbar mit wässriger Natriumsulfid-



Lösung, NaS_2 , zu den halogenfreien Produkten reduziert; auch Natriumdithionit, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, und Natrium- oder Kaliumdisulfit, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ bzw. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, können zur reduzierenden Enthaloxygenierung verwendet werden [19,20].

Die Bis(tricarbonylmetallcyclopentadienyl)phenylphosphane **9** und **10** entstehen durch direkte LiCl-Eliminierung aus **3** bzw. **4** und PhPCl_2 .

Alle Produkte **5–10** sind in festem Zustand luftbeständig. Unter UV-Bestrahlung lassen sich in Lösung CO-Liganden photo-eliminieren. Es ist wie bei den Stammverbindungen **1** und **2** möglich, die entstehenden CO-ärmeren Fragmentkomplexe durch ein Donorsolvens wie THF zu stabilisieren.

Spektroskopische Untersuchungen

In Tabelle 1 sind die charakteristischen IR- und ^1H bzw. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten für die am η^5 -Cyclopentadienylring substituierten Zweikernkomplexe $[(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4]_2\text{E}_n$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$; $n = 0$; $n = 1$ ($\text{E} = \text{CH}_2, \text{S, Se, Te}$) und $n = 2$ ($\text{E} = \text{S, Se, Te}$)) zusammengestellt.

Die IR-Lösungsspektren (in THF) zeigen im Carbonylbereich jeweils das Tricarbonylmetall-Muster mit einer starken und einer sehr starken Absorption (Schwingungsrassen A_1 und E). Die Frequenzen sind im Vergleich zu denen der unsubstituierten Stammverbindungen **1** und **2** nur unwesentlich verändert (vgl. [18]). In keinem Falle konnte in den Lösungsspektren eine Aufhebung der Entartung der E-Bande beobachtet werden.

Die protonenentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren enthalten im Bereich der Cyclopentadienyl-Ringkohlenstoffe immer 3 Signale. Das Signal des protonenfreien C^1 lässt sich aufgrund seiner geringeren Intensität und aufgrund des besonders starken Schweratomeffekts des direkt gebundenen Chalkogens E eindeutig identifizieren. Dabei wird das Signal von C^1 schrittweise zu höherem Feld verschoben, wenn das Chalkogen von Schwefel über Selen zu Tellur variiert wird. Erwartungsgemäss ist der Einfluss des Schweratoms E bei den Dichalkogeniden (**5,6**) stärker ausgeprägt als bei den Monochalkogeniden (**7,8**) (Tabelle 1). Von den beiden verbleibenden Cyclopentadienyl ^{13}C -Signalen wird dasjenige den α -ständigen Ringkohlenstoffen C^2, C^5 zugeordnet, das durch den Schweratomeffekt stärker beeinflusst wird. Sowohl das Signal von C^2, C^5 als auch das von C^3, C^4 wandern bei zunehmender Masse des Chalkogens zu niedrigerem Feld, wie es ganz analog auch bei den Ferrocenyl-Chalkogeniden Fc_2E [1] sowie bei den Acylderivaten der Ferrocenyl-Chalkogenole $\text{CpFe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{EC}(\text{O})\text{R})$ und $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{EC}(\text{O})\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{phenyl, 2-thienyl}$ und ferrocenyl) [21] beobachtet wird.

Bei chalkogen-substituierten Sechsring-Aromaten ist ein ganz ähnlicher Schweratomeffekt bekannt; so werden in den ^{13}C -NMR-Spektren der Chalkogen-Homologen des Diphenylethers, Ph-E-Ph [22], und des Anisols, Ph-E-CH_3 [23], die Signale der *ortho*-Kohlenstoffatome deutlich, die des *para*-Kohlenstoffatoms geringfügig zu niedrigerem Feld verschoben, wenn das Chalkogenatom in der Reihe $\text{E} = \text{S, Se, Te}$ schwerer wird. Dies entspricht einer von Nesmeyanov et al. [24] formulierten Regel, nach der der Substituenteneinfluss auf die α -Positionen in einem ring-monosubstituierten Cyclopentadienylmetall-Komplex dem des Substituenteneinflusses auf die *ortho*-Positionen eines monosubstituierten Benzolderivats entspricht, während der Substituenteneinfluss auf die β -Position des Cyclopentadienylrings zu dem auf die *para*-Position des Benzolderivats in Beziehung gesetzt werden kann.

(Fortsetzung siehe S. 388)

Tabelle 1
Spektroskopische Charakterisierung der chalkogenhaltigen Komplexe und einiger Vergleichsverbindungen.

Verbindung	IR ^a		¹ H-NMR ^b		¹³ C(¹ H)-NMR ^b		
	$\nu(\text{CO})$	$\delta(\text{H}^2, \text{H}^3)$	$\delta(\text{H}^3, \text{H}^4)$	$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(\text{C}^2, \text{C}^5)$	$\delta(\text{C}^3, \text{C}^4)$	$\delta(\text{CO})$
CpMn(CO) ₃ (1)	2021s	1934vs	4.73 (s)				224.9
[(CO) ₃ MnC ₅ H ₄] ₂	2014s	1936vs	4.93 (vt)	4.75 (vt)	95.3	82.8 (Cp)	224.4
[(CO) ₃ MnC ₅ H ₄] ₂ CH ₂	2015s	1934vs	4.67 (m) ^d		103.2	82.1 ^c und 83.1 ^c und	224.8
[(CO) ₃ MnC ₅ H ₄] ₂ S ₂ (5a)	2022s	1945vs	5.00 (br)	4.77 (br)	94.5	89.6	223.2
[(CO) ₃ MnC ₅ H ₄] ₂ Se ₂ (5b)	2022s	1941vs	5.03 (vt)	4.76 (vt)	82.1	92.1	223.6
[(CO) ₃ MnC ₅ H ₄] ₂ Te ₂ (5c)	2018s	1937vs	5.06 (vt)	4.74 (vt)	49.2	96.0	223.9
[(CO) ₃ MnC ₅ H ₄] ₂ S (7a)	2020s	1940vs	4.95 (br)	4.71 (br)	96.0	87.9	223.7
[(CO) ₃ MnC ₅ H ₄] ₂ Se (7b)	2019s	1938vs	4.97 (br)	4.71 (br)	85.5	90.3	223.9
[(CO) ₃ MnC ₅ H ₄] ₂ Te (7c)	2019s	1937vs	5.07 (vt)	4.70 (vt)	58.6	95.9	224.0
CpRe(CO) ₃ (2)	2022s	1925vs	5.35 (s)			84.4(Cp)	193.7
[(CO) ₃ ReC ₅ H ₄] ₂	2018s	1929vs	5.53 (vt)	5.30(vt)	98.7	84.1 ^c und	193.4
[(CO) ₃ ReC ₅ H ₄] ₂ CH ₂	2018s	1927vs		5.30 (m) ^d	107.4	84.2 ^c und	193.7
[(CO) ₃ ReC ₅ H ₄] ₂ S ₂ (6a)	2023s	1935vs	5.62 (vt)	5.37 (vt)	95.1	91.7	192.1
[(CO) ₃ ReC ₅ H ₄] ₂ Se ₂ (6b)	2022s	1934vs	5.62 (vt)	5.36 (vt)	82.7	93.5	192.4
[(CO) ₃ ReC ₅ H ₄] ₂ Te ₂ (6c)	2020s	1931vs	5.65 (vt)	5.33 (vt)	48.0	97.5	192.9
[(CO) ₃ ReC ₅ H ₄] ₂ S (8a)	2022s	1934vs	5.58 (vt)	5.32 (vt)	99.2	90.1	192.5
[(CO) ₃ ReC ₅ H ₄] ₂ Se (8b)	2022s	1933vs	5.60 (vt)	5.31 (vt)	88.4	92.4	192.6
[(CO) ₃ ReC ₅ H ₄] ₂ Te (8c)	2020s	1931vs	5.68 (vt)	5.30 (vt)	61.8	97.8	192.7

^a THF-Lösung; ν in cm^{-1} . ^b (DCI₃-Lösung, 25 °C; δ in ppm. ^c Eine Zuordnung zu C², C⁵ bzw. C³, C⁴ ist nicht möglich. ^d NMR-Signale der Methylenbrücke: [(CO)₃MnC₅H₄]₂CH₂, $\delta(\text{CH}_2)$ 3.20 (s), $\delta(\text{CH}_2)$ 27.2 ppm. [(CO)₃ReC₅H₄]₂CH₂, $\delta(\text{CH}_2)$ 3.49 (s), $\delta(\text{CH}_2)$ 27.4 ppm.

Tabelle 2
Spektroskopische Charakterisierung der phosphorhaltigen Komplexe

Verbindung	IR ^a $\nu(\text{CO})$	¹ H-NMR ^b		¹³ C{ ¹ H} NMR ^b				³¹ P-NMR ^c $\delta(^{31}\text{P})$	
		$\delta(\text{C}_5\text{H}_4)$	$\delta(\text{Ph})$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_4)$ [$J(\text{P},\text{C})$]		$\delta(\text{Ph})$ [$J(\text{P},\text{C})$]			$\delta(\text{CO})$
$(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{PPh}_2$ [Ref. 25]		4.69 (m)	7.22 (m)	C ¹ 92.94 [17.7]		C ⁱ 135.8 [11.8]		223.3	20.37 (in CCl_4)
				C ² , C ⁵ 90.14 [13.2]		C ^o 133.1 [19.9]			
				C ³ , C ⁴ 83.01 [2.2]		C ^m 128.2 [6.6]			
						C ^p 128.8			
$[(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4]_2\text{PPh}$ (9)	2020s	4.71 (s, br, 2H)	7.40 (m, 5H)	C ¹ 92.30 [14.5]		C ⁱ 135.5 [8.5]		223.8	-36.72 ^b
	1937vs	4.76 (s, br, 2H)		C ² , C ⁵ 90.33 [14.5]		C ^o 133.4 [20.5]			
		4.84 (s, br, 2H)		und 89.89 [12.0]		C ^m 128.6 [7.7]			
		5.01 (s, br, 2H)		C ³ , C ⁴ 83.78		C ^p 129.9			
				und 83.63					
$[(\text{CO})_3\text{ReC}_5\text{H}_4]_2\text{PPh}$ (10)	2022s	5.31 (m, 2H)	7.42 (m, 5H)	C ¹ 96.01 [18.0]		C ⁱ 135.6 [8.5]		192.7	-32.28 ^b
	1931vs	5.40 (m, 2H)		C ² , C ⁵ 92.06 [13.7]		C ^o 133.0 [21.4]			
		5.46 (m, 2H)		und 91.55 [12.8]		C ^m 128.8 [7.7]			
		5.60 (m, 2H)		C ³ , C ⁴ 85.88 [1.7]		C ^p 130.1			
			und 85.63 [2.6]						

^a THF-Lösung; ν in cm^{-1} . ^b CDCl_3 -Lösung, 25 °C; δ in ppm; J in Hz. ^c Bez. auf ext. 80% H_3PO_4 in D_2O ; δ in ppm.

In den ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **5a–c** bis **8a–c** treten 2 virtuelle Triplets für die Protonen des Cyclopentadienylringes auf, die ein AA'BB'-Spinsystem bilden (Tabelle 1). Am Beispiel von $[(\text{CO})_3\text{ReC}_5\text{H}_4]_2\text{Se}_2$ (**6b**) wurde ein zweidimensionales (2D) $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -hetero-skalar korreliertes NMR-Spektrum aufgenommen, aus dem sich ergibt, dass das bei niedrigerem Feld beobachtete Protonensignal mit dem ^{13}C -Signal zusammenhängt, welches den C-Atomen C^2, C^5 zugeordnet worden war. Somit ist auch die Zuordnung der beiden Protonensignale zu H^2, H^5 bzw. H^3, H^4 eindeutig möglich.

Tabelle 2 enthält die spektroskopischen Daten der phenylphosphino-substituierten Zweikernkomplexe **9** und **10** zusammen mit denen der Vergleichsverbindung $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{PPh}_2$ [25]. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren lassen sich – mit Hilfe der zusätzlichen Information der Kopplungskonstanten $J(\text{P}, \text{C})$ – sämtliche Signale sowohl des substituierten Cyclopentadienyl- als auch des Phenylrings zuordnen. Da die C^2, C^5 - und C^3, C^4 -Atome in **9** und **10** jeweils diastereotop sind, werden erwartungsgemäss unterschiedliche chemische Verschiebungen für alle 5 Ringkohlenstoffatome gefunden (Tabelle 2). Aus demselben Grund treten in den ^1H NMR-Spektren von **9** und **10** jeweils vier getrennte Protonensignale auf, die im Falle der Manganverbindung **9** (auch im 300 MHz-Spektrum) jedoch nur als etwas verbreiterte Singulets beobachtet werden können.

Alle neuen Komplexe **5–10** zeigen im EI-Massenspektrum den Molekülpeak und die erwartete Abspaltung der CO-Liganden; allerdings verhalten sich die Dichalkogenid-Komplexe des Mangans und des Rheniums bei elektronenstoss-induzierter Fragmentierung durchaus unterschiedlich. Bei den Mangankomplexen $[(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4]_2\text{E}_2$ werden im Falle von $\text{E} = \text{S}$ (**5a**) und Te (**5c**) die CO-Liganden und ein Chalkogen nebeneinander eliminiert, im Falle von $\text{E} = \text{Se}$ (**5b**) wird zuerst nur die Abspaltung von zweimal 3 CO-Liganden zum intensivsten Fragmentation $\text{Mn}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Se}_2^+$ (m/e 398) beobachtet, aus dem dann ein Selen abgegeben wird. Die Rheniumkomplexe $[(\text{CO})_3\text{ReC}_5\text{H}_4]_2\text{E}_2$ (**6a–c**) werden dagegen primär immer homolytisch in zwei Hälften gespalten, in allen Fällen ist $M^+/2$ das intensivste Fragmentation, das dann schrittweise 3 CO-Liganden eliminiert. Bei den Monochalkogenid-Komplexen des Mangans (**7a–c**) werden zuerst stets eine Gruppe von 3 CO-Liganden, danach schrittweise die restlichen Carbonylgruppen abgegeben; in allen Fällen besitzt das Fragmentation $\text{Mn}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{E}^+$ die höchste Intensität. Die Rheniumkomplexe $[(\text{CO})_3\text{ReC}_5\text{H}_4]_2\text{E}$ (**8a–c**) eliminieren zuerst zwei, danach stufenweise die restlichen 4 CO-Liganden. Bei den phosphorhaltigen Komplexen **9** und **10** ist ebenfalls das CO-freie Fragmentation $\text{M}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{PPh}^+$ intensivster Peak; bei **9** werden die CO-Liganden bevorzugt in 2 Gruppen von je 3, bei **10** schrittweise eliminiert. Im Spektrum von **10** tritt zusätzlich das doppelt geladene Fragmentation $[\text{Re}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{PPh}]^{2+}$ auf.

Dank

Die beschriebenen Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert, wofür wir sehr dankbar sind. Herrn Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Bayreuth, danken wir für viele nützliche Diskussionen.

Literatur

- 1 M. Herberhold und P. Leitner, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 153.
- 2 Vgl. A.N. Nesmeyanov, *Adv. Organomet. Chem.*, 10 (1972) 1.
- 3 N.E. Kolobova, Z.P. Valueva, K.N. Anisimov und G.Z. Suleimanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1978) 910; *C.A.* 89 (1978) 43692g.
- 4 A.N. Nesmeyanov, T.P. Tolstaya, V.V. Korol'kov und A.N. Yarkevich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 221 (1975) 1337; *C.A.* 83 (1975) 114602s.
- 5 V.V. Sharutin und A.E. Ermoshkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1987) 187; *C.A.* 108 (1988) 38037d.
- 6 G.Z. Suleimanov, R.M. Agaeva, S.G. Mamedova und T.Kh. Kurbanov, *Azerb. Khim. Zh.*, (1983) 62; *C.A.* 101 (1984) 171434c.
- 7 R.J. Daroda, G. Wilkinson, M.B. Hursthouse, K.M. Abdul Malik und M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2315.
- 8 G.Z. Suleimanov, T.A. Agdamskii, Yu.S. Bogachev, I.L. Zhuravleva, Z.M. Umudova, R.Yu. Mekhdiev, P.V. Petrovskii und I.P. Beletskaya, *Zh. Obshch. Khim.*, 56 (1986) 1205; *C.A.* 106 (1987) 50351t.
- 9 Derivate des Phosphors wie $[(CO)_3MnC_5H_4]_2P(O)OH$ (a), $[(CO)_3MnC_5H_4]_2P(S)Ph$ (b), und $[(CO)_3MnC_5H_4]_3E$ (c) ($E = P, PO, PS, PCH_3^+$) wurden auf anderem Wege dargestellt: (a) A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisimov und Z.P. Valueva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Khim.*, (1974) 2790; *C.A.* 82 (1975) 171165e; (b) F. Mathey und J.-P. Lampin, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 297; (c) A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisimov und Z.P. Valueva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 216 (1974) 106; *C.A.* 81 (1974) 78049q.
- 10 G.A. Razuvaev, G.A. Domrachev, V.V. Sharutin und O.N. Suvorova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 237 (1977) 852; *C.A.* 88 (1978) 105512p.
- 11 L.N. Zakharov, Yu.T. Struchkov, V.V. Sharutin und O.N. Suvorova, *Koord. Khim.*, 6 (1980) 805; *C.A.* 93 (1980) 167478u.
- 12 M.E. Wright und V.W. Day, *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) 43.
- 13 K. Sünkel und D. Motz, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 799.
- 14 K. Sünkel und D. Motz, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 970; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 939.
- 15 K. Sünkel und D. Steiner, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 609.
- 16 K. Sünkel und D. Steiner, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 67.
- 17 K. Sünkel, persönliche Mitteilung, 1989.
- 18 L.M.C. Shen, G.G. Long und C.G. Moreland, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 362.
- 19 J. Nakayama, M. Shibuya und M. Hoshino, *Heterocycles*, 26 (1987) 909.
- 20 L. Engman, *Organometallics*, 5 (1986) 427.
- 21 M. Herberhold, P. Leitner, C. Dörnhöfer und J. Ott-Lastic, *J. Organomet. Chem.*, (1989), 377 (1989) 281.
- 22 G. Llabres, M. Baiwir, L. Christiaens und J.-L. Piette, *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 2967.
- 23 G. Llabres, M. Baiwir, L. Christiaens, L. Denoel, L. Laitem und J.-L. Piette, *Can. J. Chem.*, 56 (1978) 2008.
- 24 A.N. Nesmeyanov, P.V. Petrovskii, L.A. Fedorov, V.I. Robas und E.I. Fedin, *J. Struct. Chem.*, (USSR), 14 (1973) 42; *C.A.* 78 (1973) 158509t.
- 25 N.M. Loim, P.V. Kondrat'ev, N.P. Solov'eva, V.A. Antonovich, P.V. Petrovskii, Z.N. Parnes und D.N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 233.