

JOM 23890

Komplexchemie perhalogenierter Cyclopentadiene und Alkine

XVI *. Darstellung von π -Cyclopentadienylkomplexen mit zwei und drei Chalkogensubstituenten am Ring,

$[C_5Cl_{4-m}(ER)_m(ER')]ML_n$ ($ML_n = Mn(CO)_3, Fe(C_5H_5)$; $m = 1$ oder 2 ; $E = S, Se$; $R, R' = Me, Ph$). Struktur von $[C_5Cl_3(SMe)_2][C_5H_5]Fe$

Karlheinz Sünkel, Uwe Birk, Adrian Blum und Werner Kempinger

Institut für Anorg. Chemie der Universität, Meiserstr. 1, D-80333 München (Deutschland)

(Eingegangen den 14. Mai 1993)

Abstract

(1,2,3,4,5)Pentachloroferrocene reacts with butyl lithium and then MeSSMe to give $[C_5Cl_4(SMe)]FeCp$ ($Cp = \eta^5-C_5H_5$) (1). By repeating this procedure, $[C_5Cl_3(SMe)_2]FeCp$ (2) and $[C_5Cl_2(SMe)_3]FeCp$ (3) can be obtained. A crystal structure determination of 2 shows the two SMe groups in 1,3-orientation. A number of unsymmetrical cymantrenylbis- and tris(thioethers) (4–6) was prepared in a similar manner from $[C_5Cl_4(SR)]Mn(CO)_3$ or $[C_5Cl_3(SR)_2]Mn(CO)_3$ ($R = Me, Ph$), respectively. The cymantrene selenoethers $[C_5Cl_{5-n}(SeR)_n]Mn(CO)_3$ (7–10) ($R = Me, n = 1, 2, 3$; $R = Ph, n = 2$) were also prepared.

Zusammenfassung

(1,2,3,4,5)Pentachloroferrocen reagiert mit Butyllithium und anschließend mit MeSSMe zu $[C_5Cl_4(SMe)]FeCp$ ($Cp = \eta^5-C_5H_5$) (1). Durch Wiederholung dieser Prozedur lassen sich $[C_5Cl_3(SMe)_2]FeCp$ (2) und $[C_5Cl_2(SMe)_3]FeCp$ (3) erhalten. Eine Kristallstrukturanalyse von 2 zeigt eine 1,3-Anordnung der beiden SMe-Gruppen. Eine Anzahl unsymmetrischer Cymantrenylbis- und tris-thioether (4–6) wurde auf ähnliche Weise aus $[C_5Cl_4(SR)]Mn(CO)_3$ bzw. $[C_5Cl_3(SR)_2]Mn(CO)_3$ ($R = Me, Ph$) dargestellt. Auch Cymantrenyl-Selenoether $[C_5Cl_{5-n}(SeR)_n]Mn(CO)_3$ (7–10) ($R = Me, n = 1, 2, 3$; $R = Ph, n = 2$) konnten erhalten werden.

Key words: Sulfur; Selenium; Iron; Manganese; Cyclopentadienyl; Metallocenes

1. Einführung

Metallocen-Thioether sind schon lange bekannt. Der ursprüngliche Syntheseweg verläuft über die Sulfonierung des Metallocens, Reduktion zum Thiol und Alkylierung [2]. Auch die nucleophile Substitution an Halogenmetallocenen mittels Kupfer(I)thiolaten konnte in einigen Fällen erfolgreich angewendet werden [3]. Erst vor wenigen Jahren wurden zwei alternative

Reaktionswege, beide ausgehend von Lithiometalloce-
nen, entworfen. Der erste führt nach Umsetzung mit
elementarem Chalcogen zu den Lithiumchalcogenaten
 $[LiE-C_5H_4]ML_n$ ($E = S, Se, Te$) und anschließend
durch Alkylierung zum Metallocen-(alkyl)chalcogeno-
ether [4]. Alkyl-, aber auch Aryl-Thio- und Sele-
noether, sind nach dem anderen Verfahren, der Um-
setzung des Lithiometalloce-
nen mit dem entsprechen-
den Disulfid oder Diselenid zugänglich [5]. Obwohl
nach allen Verfahren mehrfach substituierte Derivative
erhalten werden konnten, wurde kein einziges Beispiel
mit mehr als einer Thio- oder Selenoethergruppe am
 π -koordinierten Cyclopentadienylring bekannt. Dies

Correspondence to Dr. K. Sünkel.

* XLV. Mitteilung siehe Lit. 1.

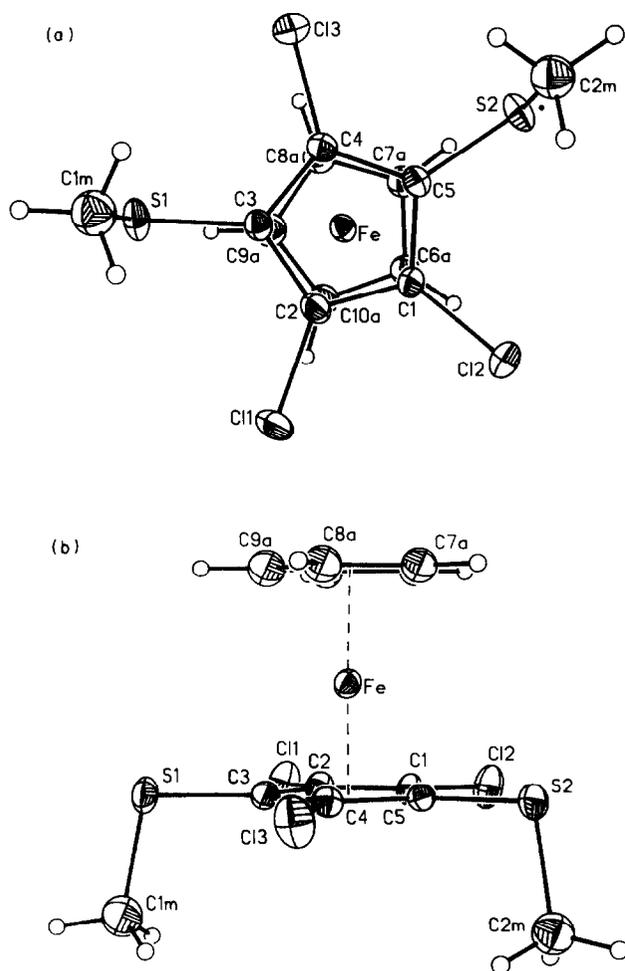


Abb. 1. Zwei Ansichten der Molekülstruktur von **2** (überwiegende Orientierung) im Kristall. Die Schwingungsellipsoide geben 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wider. Abstände Fe–C (C1–C5): 199.8(6)–202.6(6) pm; Fe–C (C6–C10): 202.2(29)–212.2(22); C–C: 140.7(8)–142.5(9).

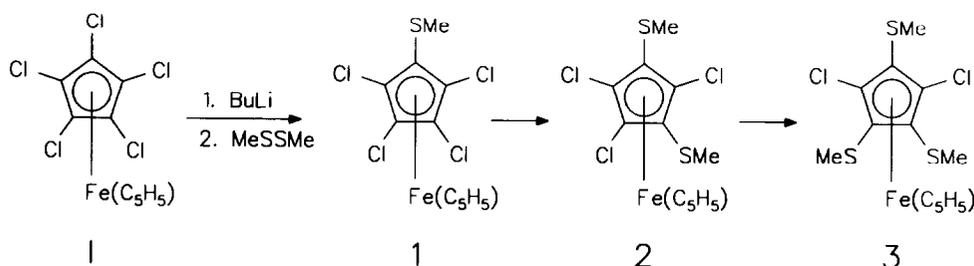
gelang erst uns vor wenigen Jahren mit einer Variante des letzten Verfahrens, dem mehrfachen Halogen-Metall-Austausch am perhalogenierten Cymantren und anschließender Umsetzung mit einem Disulfid [6]. So konnten wir bis zu drei SⁿBu- oder SPh-Reste und fünf

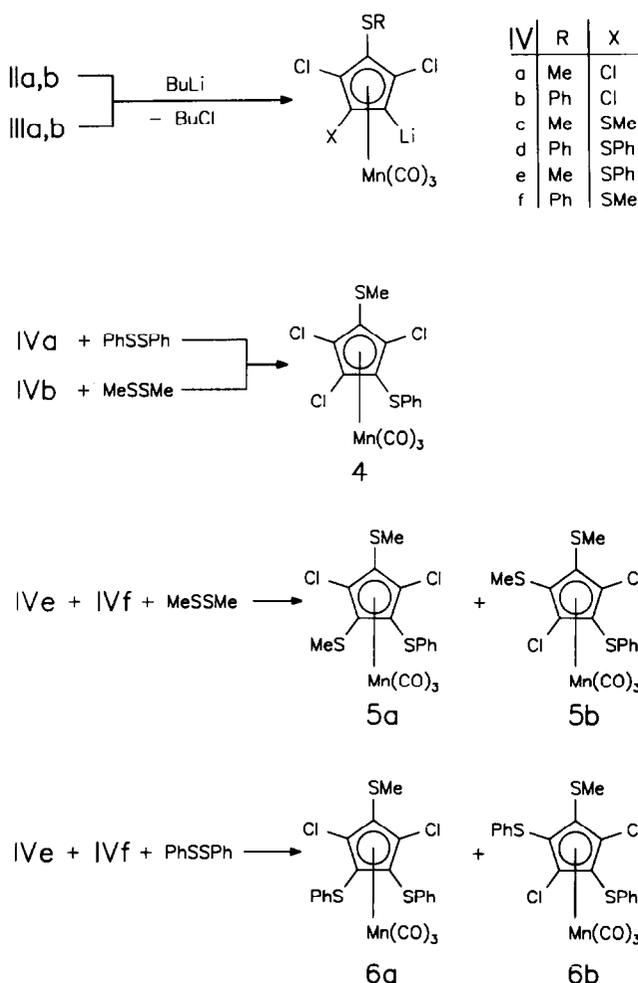
SMe-Reste in das Cymantren einführen. Im folgenden beschreiben wir Untersuchungen zur Übertragbarkeit dieses Synthesprinzips auf das Ferrocensystem einerseits und auf Poly-Selenoether des Cymantrens andererseits sowie Versuche zur Darstellung unsymmetrischer Cymantrenyl-bis- und tris-thioether.

2. Ergebnisse

Die Umsetzung von Tetra- oder Pentachlorferrocen (**1**) [7] mit zunächst Butyllithium und dann Dimethyldisulfid führt in mäßig guter Ausbeute nach Aufarbeitung zu nur einem Produkt, bei dem es sich nach seinen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren um [C₅Cl₄(SMe)]-FeCp (**1**) handelt. Erneute Reaktion von **1** mit BuLi und Me₂S₂ führt wiederum zu nur einem Produkt, dem Bis(thioether) [C₅Cl₃(SMe)₂]FeCp (**2**). Da die NMR-Spektren eine Unterscheidung der beiden denkbaren Stellungsisomeren (1,2-(SMe)₂ oder 1,3-(SMe)₂) nicht zulassen, wurde eine Kristallstrukturuntersuchung [8] vorgenommen. Wie Abb 1 zeigt, ist auch hier wie bei [C₅Cl₃(SMe)₂]Mn(CO)₃ [6] das 1,3-disubstituierte Isomere entstanden. **2** reagiert nochmals mit BuLi und Me₂S₂ und bildet dabei den Tris(thioether) [C₅Cl₂(SMe)₃]FeCp (**3**). Obwohl die NMR-Spektren auch hier keine eindeutige Zuordnung erlauben, glauben wir doch, daß in Analogie zum Cymantren-System das 1,2,4-trisubstituierte Derivat und nicht das 1,2,3-Isomere gebildet worden ist. Auffällig bei obigen Reaktionen ist, daß im Unterschied zu den entsprechenden Umsetzungen am Cymantren der Lithium-Chlor-Austausch erst bei deutlich höherer Temperatur und dann immer noch wesentlich langsamer abläuft.

Von unseren früheren Untersuchungen [6b] zur Darstellung der symmetrischen Cymantrenyl-bis- und tris(thioether) wußten wir, daß sich sowohl [C₅Cl₄(SR)]Mn(CO)₃ (**IIa**, R = Me; **IIb**, R = Ph) als auch [C₅Cl₃(SR)₂]Mn(CO)₃ (**IIIa**, R = Me; **IIIb**, R = Ph) mit Butyllithium in einer Chlor-Lithium-Austauschreaktion umsetzen lassen, wobei die Lithiocymantrene **IVa-d** gebildet werden.





Durch Reaktion von **IVa** mit Ph_2S_2 oder von **IVb** mit Me_2S_2 bildet sich der gleiche unsymmetrische und daher chirale Bis(thioether) **4**.

Auch **4** läßt sich mit Butyllithium umsetzen, wobei die beiden Stellungsisomere **IVe** und **IVf** nebeneinander gebildet werden sollten. Weitere Umsetzung mit Me_2S_2 führt auch tatsächlich zu einem Gemisch mehrerer Verbindungen, von denen die beiden Hauptprodukte nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Isomeren **5a** und **5b** sind.

5a ist chiral und zeigt zwei SMe-Signale im Verhältnis 1:1, **5b** hat eine Spiegelebene und zeigt nur ein SMe-Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Die entsprechende Umsetzung mit Ph_2S_2 führt ebenfalls zu einem Gemisch. Obwohl die Phenyl- ^1H -Signale wenig aussagekräftig erscheinen, glauben wir doch, daß es sich in völliger Analogie zur Umsetzung mit Me_2S_2 um die Isomeren **6a** und **6b** handelt, die jeweils ein $^1\text{H-NMR}$ -Signal für die SMe-Gruppen aufweisen.

Dies wird auch durch die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren bestätigt. Die spiegelsymmetrischen Verbindungen **5b** und **6a** weisen für die Ring-Kohlenstoff-Atome nämlich

nur drei Signale auf, während die chiralen Verbindungen **5a** und **6b** zu fünf Ring-C-Signalen Anlaß geben.

Die Umsetzung von **IVc** mit Ph_2S_2 führt überraschenderweise nicht nur zu dem erwarteten Produkt **5a**, sondern auch zum Bis(thioether) **4**. **IVd** reagiert mit Me_2S_2 hingegen "normal" zu **6b**.

In Analogie zu dem von uns bereits früher beschriebenen $[\text{C}_5\text{Cl}_4(\text{SePh})\text{Mn}(\text{CO})_3]$ (**V**) [**6c**] läßt sich auch $[\text{C}_5\text{Cl}_4(\text{SeMe})\text{Mn}(\text{CO})_3]$ (**7**) aus $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br}]\text{Mn}(\text{CO})_3$, BuLi und Se_2Me_2 erhalten. Sowohl **V** als auch **7** setzen sich erneut mit Butyllithium und R_2Se_2 um, wobei die Bis(selenoether) $[\text{C}_5\text{Cl}_3(\text{SeR})_2\text{Mn}(\text{CO})_3]$ (**8**, $\text{R} = \text{Me}$, **9**, $\text{R} = \text{Ph}$) gebildet werden. Wegen der Ähnlichkeit der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zu denen der Bis(thioether) **II** nehmen wir auch hier eine 1,3-Disubstitution an. Erneute Umsetzung von **7** mit äquimolaren Mengen BuLi und Me_2Se_2 führt nur zu geringen Mengen des Tris(selenoethers) $[\text{C}_5\text{Cl}_2(\text{SeMe})_3\text{Mn}(\text{CO})_3]$ (**10**) neben scheinbar unverbrauchtem **8**. Bei Verwendung eines großen Überschusses an BuLi entstehen neben **10** noch zwei weitere Produkte, möglicherweise $[\text{C}_5\text{Cl}(\text{SeMe})_4\text{Mn}(\text{CO})_3]$ ($\delta(\text{SeCH}_3) = 1.94/1.95$ ppm, in C_6D_6) und $[\text{C}_5(\text{SeMe})_5\text{Mn}(\text{CO})_3]$ ($\delta(\text{SeCH}_3) = 2.05$ ppm). Bei der Reaktion von **9** mit BuLi und Ph_2Se_2 entstand zwar offensichtlich $[\text{C}_5\text{Cl}_2(\text{SePh})_3\text{Mn}(\text{CO})_3]$ in geringen Mengen neben einem Hauptanteil von scheinbar unumgesetztem **9** und PhSeBu , eine Anreicherung oder Isolierung dieses Produktes gelang aber bisher nicht.

3. Diskussion

Monochlorferrocen wird von Butyllithium in α -Stellung lithiiert [9]. Dieser α -dirigierende Effekt des Cl-Substituenten läßt den sukzessiven Einbau von fünf Chlor-Substituenten an einen Cyclopentadienylring zu [7], ein Reaktionstyp, der bisher nur noch für das Monochlorruthenocen beschrieben wurde. Allerdings läßt diese Synthese eine Reindarstellung des 1,2,3,4,5-Pentachlorferrocens (**I**) nur unter erheblichen Ausbeuteverlusten zu, da dieses gewöhnlich im Gemisch mit Tetra- und Hexachlorferrocen gebildet wird [7]. Glücklicherweise ergab sich allerdings, daß sowohl **I** als auch $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{H}]\text{FeCp}$ nach Umsetzung mit BuLi und Me_2S_2 in etwa 70% isolierter Ausbeute zu nur einem Produkt **1** führen. Deshalb lassen sich auch Gemische der beiden Verbindungen problemlos einsetzen.

Diese im Verhältnis zu den von uns früher beschriebenen Umsetzungen von $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ erst bei deutlich höheren Temperaturen ablaufende Reaktion und auch die geringere Ausbeute ist sowohl auf die gegenüber Brom geringere Tendenz von Chlor zur Halogen-Austausch-Reaktion [10] als auch auf

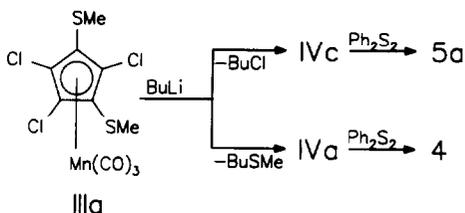
einen im Verhältnis zur $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Gruppe desaktivierenden Effekt der FeCp -Einheit zurückzuführen. Die auftretende negative Ladung wird wohl durch die mehr elektronenziehenden Carbonyl-Liganden besser stabilisiert als durch den elektronenreichen Cp-Liganden.

Die Umsetzung von **1** mit Butyllithium eröffnet nun mehrere Reaktionsmöglichkeiten. Wenig wahrscheinlich erscheint die heteroannulare Lithiierung. Das NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes mit Me_2S_2 weist auch ganz deutlich das Signal eines unsubstituierten Cp-Ringes auf, das im "richtigen" Verhältnis (5:6) zu dem Signal der beiden SMe-Gruppen integriert. Dieses Spektrum kann aber nicht zwischen den beiden homoannular disubstituierten Isomeren [1,2-(MeS) $_2$ Cl $_3$ C $_5$]FeCp (**2a**) und [1,3-(MeS) $_2$ Cl $_3$ C $_5$]FeCp (**2**) unterscheiden. Im Ferrocensystem gelten sowohl Cl- als auch SMe-Substituenten als α -dirigierend [7,9,11], das Isomere **2a** sollte eigentlich bevorzugt gebildet werden. Dem entgegen stehen allerdings unsere Befunde am analogen Cymantren-System, in dem ausschließlich 1,3-Disubstitution beobachtet wurde. Das Vorliegen nur eines Isomeren im Reaktionsprodukt, bei dem es sich nach der Kristallstrukturanalyse um das 1,3-disubstituierte Produkt **2** handelt, zeigt, daß für den Halogen-Metall-Austausch offensichtlich andere dirigierende Effekte maßgebend sind als in den entsprechenden Deprotonierungs/Lithiierungs-Reaktionen am Grundkörper.

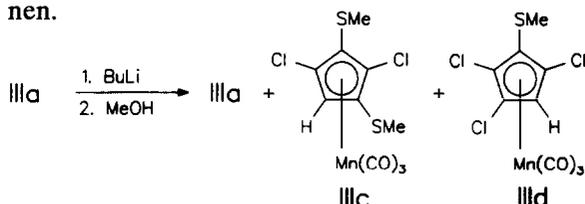
Die erneute Umsetzung von **2** mit $\text{BuLi}/\text{Me}_2\text{S}_2$ erfordert noch wesentlich längere Reaktionszeiten, um eine "vernünftige" Ausbeute am Trissubstitutions-Produkt **3** zu erhalten, und auch dann ist dieses mit nicht vernachlässigbaren Mengen **2** verunreinigt. Dieser Sachverhalt kann zweierlei Gründe haben. Entweder ist der Chlor-Lithium-Austausch in **2** kinetisch noch mehr gehindert als in **1** oder **I**, was wir aufgrund unsere Erfahrungen im Cymantrensystem für wenig wahrscheinlich halten, oder aber als Nebenreaktion tritt ein Austausch einer SMe-Gruppe gegen Lithium auf [12]. Solange aber im stufenweisen Reaktionsablauf immer dieselben Elektrophile eingeführt werden, lassen sich beide Reaktionswege nur schlecht unterscheiden.

Zur Klärung der Verhältnisse haben wir daher die Synthese unsymmetrischer Bis- und Tris-Thioether im Cymantren-System untersucht. Aus der Tatsache, daß aus **IIa**, BuLi und Ph_2S_2 bzw. aus **IIb**, BuLi und Me_2S_2 ausschließlich der unsymmetrische Bis(thioether) **4** gebildet wurde und kein Hinweis auf das Entstehen von **IIb** aus **IIa** oder *vice versa* gefunden wurde, kann geschlossen werden, daß die Mono(thioether) keine oder nur eine geringe Tendenz zum SMe-Lithium-Austausch besitzen. Das Entstehen des gemischten Bis(thioethers) **4** im Produktgemisch bei der Umset-

zung des symmetrischen Bis(methylthioethers) **IIIa** mit BuLi und Ph_2S_2 läßt sich aber nur erklären, wenn man den Austausch SMe-Li als Nebenreaktion annimmt.



Dies wird auch durch ein Kontrollexperiment bestätigt [13], bei dem **IIIa** bei unterschiedlichen Bedingungen mit BuLi umgesetzt wird und dann die Reaktionslösung mit MeOH hydrolysiert wird. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohprodukts der Reaktion zeigt in Abhängigkeit von Reaktionszeiten, -temperatur und -stöchiometrie immer unumgesetztes **IIIa**, das erwartete Produkt **IIIc** und das Produkt **IIId** des SMe-Li -Austauschs nebeneinander. Dabei scheint die Bildung von **IIId** mit zunehmender Reaktionszeit an Bedeutung zu gewinnen.



Die Tatsache, daß bei der Umsetzung von **IIIb** mit BuLi und Me_2S_2 keine derartigen unerwünschten "Nebenreaktionen" auftreten, läßt sich nur so interpretieren, daß der Austausch der SPh-Gruppen gegen Lithium eine im Verhältnis zum SMe-Li -Austausch deutlich höhere Aktivierungsenergie erfordert [14]. Die Ergebnisse der Umsetzung von **4** lassen derzeit keine andere Deutung zu, als daß der dirigierende Einfluß von SMe-Gruppen und SPh-Gruppen bezüglich des Cl-Li-Austauschs nur unwesentlich voneinander verschieden ist und damit keine "sauberen" Reaktionsprodukte erhalten werden können.

Während die Synthese des Bis(selenoethers) **8** aus **7** keine Auffälligkeiten zeigte, war der Befund, daß zur sauberen Darstellung von **10** aus **7** bzw. **8** ein deutlicher Überschuß an BuLi nötig war, überaus überraschend. Dies läßt unserer Auffassung nach nur die Deutung zu, daß bei den Selenoethern der Austausch SeMe-Li noch mehr gegenüber dem Cl-Li-Austausch bevorzugt ist als dies bei den Thioethern der Fall war. Allerdings gibt es auch hierzu Parallelen in der Thiophen-Chemie [15].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der perhalogenierte Cp-Ligand durch die Reaktionsfolge Halogen-Metall-Austausch/Umsetzung mit einem Disulfid oder Diselenid den Aufbau π -komplexierter Cyclopen-

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

| | x | y | z | U_{eq}^a |
|--------|-----------|----------|----------|-------------------|
| Fe | 345(1) | 6687(1) | 7025(1) | 41(1) |
| C(1) | -1543(7) | 6599(4) | 7892(5) | 45(2) |
| C(2) | -36(8) | 6586(5) | 8587(5) | 49(2) |
| C(3) | 917(7) | 5845(4) | 8311(5) | 42(2) |
| C(4) | -47(8) | 5411(4) | 7420(5) | 43(2) |
| C(5) | -1568(7) | 5870(4) | 7150(5) | 40(2) |
| Cl(1) | 506(2) | 7319(2) | 9663(2) | 81(1) |
| Cl(2) | -3105(2) | 7343(2) | 7971(2) | 78(1) |
| Cl(3) | 477(3) | 4442(1) | 6805(2) | 76(1) |
| S(1) | 2881(2) | 5549(2) | 8922(2) | 63(1) |
| S(2) | -3149(2) | 5596(1) | 6099(1) | 58(1) |
| C(1M) | 2418(11) | 4771(5) | 9931(7) | 85(3) |
| C(2M) | -4233(10) | 4773(6) | 6755(7) | 80(2) |
| C(6A) | -32(9) | 7850(5) | 6106(7) | 55(3) |
| C(7A) | 77 | 7099 | 5409 | 60(4) |
| C(8A) | 1623 | 6685 | 5722 | 66(4) |
| C(9A) | 2469 | 7179 | 6612 | 70(3) |
| C(10A) | 1446 | 7899 | 6849 | 60(3) |
| C(6B) | 50(22) | 7302(20) | 5543(21) | 52(11) |
| C(7B) | 1249 | 6619 | 5532 | 62(12) |
| C(8B) | 2568 | 6815 | 6369 | 39(6) |
| C(9B) | 2184 | 7619 | 6897 | 44(6) |
| C(10B) | 627 | 7920 | 6386 | 76(10) |

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

tadienyl-poly(thioether) und -selenoether im Unterschied zum C_5H_5 -Liganden sowohl am Eisen als auch am Mangan erlaubt, daß aber mit zunehmender Chalcogensubstitution der Austausch von SR-/SeR-Gruppen in Konkurrenz zum Chlor-Lithium-Austausch tritt und die Ausbeuten verringert. Inwieweit durch den Übergang von Perchlor- zu Perbrom- oder gar Period-cyclopentadienyl-Liganden diese Konkurrenzreaktionen unterdrückt werden können, wird das Ziel weiterer Untersuchungen sein.

4. Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden, wenn nicht anders erwähnt, immer unter N_2 in absoluten N_2 -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 Röntgenstrukturanalyse wurde an einem Syntex-Nicolet Diffraktometer R3 durchgeführt (Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scan). Atomkoordinaten und äquivalente thermische Auslenkungsparameter sind Tabelle 1 zu entnehmen. Die Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschrift bzw. wie von uns früher beschrieben, hergestellt.

$[C_5Cl_4(SPh)]Mn(CO)_3$ (**IIb**), wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift in erheblich verbesserter Ausbeute dargestellt: 2.33 g $[C_5Cl_4Br]Mn(CO)_3$ [16] (5.30 mmol) werden in 15 ml Hexan bei $-75^\circ C$ suspendiert und dann mit 3.35 ml BuLi-Lösung (5.35 mmol) versetzt. Nach 15 min wird kalt zentrifugiert, die überstehende Lösung abdekantiert und bei $-75^\circ C$ der farblose Rückstand in 20 ml Et_2O aufgelöst. Nach Zugabe von 1.158 g PhSSPh (5.30 mmol) wird unter Rühren auf R.T. erwärmt. Das Lösungsmittel wird i.Vak. vollständig abgezogen, und der Rückstand mit 20 ml Hexan digeriert. Nach Filtration wird das Hexan i.Vak. bis auf etwa 5 ml abgezogen. Bei $-20^\circ C$ kristallisiert **IIb** aus. Ausb. 2.20 g (92%). Identitätsbeweis durch IR und ^{13}C -NMR.

4.1. 1,2,3,4-Tetrachlor-5-(methylthio)ferrocen, 1

350 mg Pentachlorferrocen [7] (0.98 mmol) werden in 10 ml Et_2O gelöst und bei $0^\circ C$ mit 0.61 ml BuLi-Lösung (0.98 mmol) versetzt. Nach 45 min Rühren wird auf $-70^\circ C$ abgekühlt und 0.088 ml MeSSMe (0.98 mmol) zugefügt. Die Mischung wird langsam aufgetaut. Von der grünlich-gelben Suspension wird der Ether i.Vak. abgezogen und der Rückstand zweimal mit je 20 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Hexanextrakte werden auf etwa 3–5 ml eingeeengt und bei $-20^\circ C$ zur Kristallisation gebracht. Ausb. 264 mg (68%). Schmp. 109° . Gef.: C, 35.07; H, 2.10; S, 7.65. $C_{11}H_8Cl_4FeS$ ber.: C, 35.7; H, 2.18; S, 8.7%. Molmasse 369.9.

Auf analoge Weise werden erhalten: 1,2,4-Trichlor-3,5-bis(methylthio)ferrocen, 2. Aus 145 mg 1 (0.39 mmol) in 20 ml Et_2O nach Aufarbeitung 82 mg 2 (55%). Schmp. 122 – $124^\circ C$. Gef.: C, 37.74; H, 3.14; S, 16.74. $C_{12}H_{11}Cl_3FeS_2$ ber.: C, 37.8; H, 2.90; S, 16.8%. Molmasse 381.4.

1,3-Dichlor-2,4,5-tris(methylthio)ferrocen, 3. Aus 205 mg 2 (0.54 mmol) in 20 ml Et_2O nach Aufarbeitung 112 mg 3 (52%). Schmp. $111^\circ C$. Gef.: C, 39.41; H, 3.59. $C_{13}H_{14}Cl_2FeS_3$ ber.: C, 39.70; H, 3.59%. Molmasse 393.1.

4.2. Tricarbonyl-(1,2,4-trichloro-3(methylthio)-5(phenylthio)-cyclopentadienyl)mangan, 4

1.37 g **IIb** (3.05 mmol) werden in 15 ml Et_2O gelöst und bei $-50^\circ C$ mit 4.88 ml BuLi-Lösung (3.05 mmol) versetzt. Nach 30 min gibt man 0.283 ml MeSSMe (3.05 mmol) zu und erwärmt unter Rühren langsam auf R.T. Danach wird das Lösungsmittel i.Vak. vollständig abgezogen, der Rückstand in Hexan aufgenommen und die entstandene Suspension durch Kieselgel filtriert. Aus dem eingeeengten Filtrat kristallisiert 4 bei $-78^\circ C$ aus. Ausb. 0.69 g (49%). Gef.: C, 39.25; H, 1.78; S, 13.78. $C_{15}H_8Cl_3MnO_3S_2$ ber.: C, 39.0; H, 1.75; S, 13.90%. Molmasse 461.4.

4.3. Umsetzung von 4 mit BuLi und MeSSMe

300 mg **4** (0.67 mmol) werden bei -78°C in 5 ml Et_2O suspendiert und mit 0.42 ml BuLi-Lösung (0.70 mmol) versetzt. Nach 10 min gibt man 0.062 ml MeSSMe (0.67 mmol) zu und rührt die Mischung bis zum Erreichen von R.T. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. wird der Rückstand mit 10 ml Hexan digeriert. Nach 30 min wird filtriert, der Feststoff zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und die vereinigten Filtrate werden i.Vak. zur Trockene gebracht. Es bleibt ein gelbes Öl zurück, das nach seinen NMR-spektroskopischen Daten aus einer Mischung von **5a** und **5b** besteht (Tabelle 2).

4.4. Umsetzung von 4 mit BuLi und PhSSPh

Eine Suspension von 729 mg **4** (1.62 mmol) in 10 ml Et_2O bei -78°C wird mit 1.05 ml BuLi-Lösung (1.68 mmol) versetzt, wobei sich eine orangefarbene Lösung bildet. Nach 10 min engt man bei -40°C i.Vak. bis auf etwa 2 ml ein, gibt 5 ml Hexan zu und rührt anschließend 30 min bei -78°C . Nach Versetzen mit 350 mg PhSSPh (1.60 mmol) wird unter Rühren auf R.T. erwärmt. Man filtriert die Suspension, wäscht mit Hexan nach und chromatographiert an Silicagel ($2 \times 8 \text{ cm}^2$). Das Eluat mit Hexan wird eingengt bis zur beginnenden Trübung. Bei -20°C bilden sich gelbe Kriställchen, bei denen es sich nach den spektroskopischen Daten (Tabelle 1) um ein Gemisch aus **6a** und **6b** handelt.

4.5. Umsetzung von IIIa mit BuLi und PhSSPh

460 mg **IIIa** (1.15 mmol) werden bei -70°C in 20 ml Et_2O gelöst und mit 0.74 ml BuLi-Lösung (1.18 mmol) versetzt. Nach 10 min Rühren werden 250 mg PhSSPh (2.24 mmol) zugesetzt, dann wird über Nacht auf R.T. erwärmt. Nach Aufarbeitung wie oben bleibt ein gelbes

Öl zurück. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen das Vorliegen von mindestens drei Verbindungen an: Hauptprodukt ist **5a**, wichtigstes Nebenprodukt (ca. 25% von **5a**) ist **4**. Identifizierbar ist außerdem $[\text{C}_5\text{Cl}_2(\text{SMe})_3]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (ca. 10% von **5a**).

4.6. Umsetzung von IIIb mit BuLi und MeSSMe

Eine Lösung von 290 mg **IIIb** (0.55 mmol) in 5 ml Et_2O wird mit 0.346 ml BuLi-Lösung (0.55 mmol) und 0.0514 ml MeSSMe (0.55 mmol) bei -78°C umgesetzt und langsam auf R.T. erwärmt. Nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus Hexan bei -78°C bildet sich ein gelber Feststoff, der bei höheren Temperaturen zu einem Öl zerfließt. Die NMR-Spektren zeigen als Hauptprodukt das erwartete **6b** an neben einer Reihe Verunreinigungen (zusammen etwa 20%) unbekannter Natur. **4** ist nicht darunter.

4.7. Tricarbonyl(tetrachlor(methylseleno)cyclopentadienyl)mangan, 7

Eine Lösung von 770 mg $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (1.84 mmol) in 20 ml Et_2O wird mit 1.18 ml BuLi-Lösung (1.89 mmol) etwa 30 min bei -40°C gerührt. Dann werden 0.18 ml Me_2Se_2 (1.91 mmol) zugefügt und langsam auf R.T. gebracht. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. wird der Rückstand in 10 ml Hexan aufgenommen. Durch Abkühlen auf -30°C bilden sich gelbe Kristalle von **7**. Ausb. 435 mg (54%). Gef.: C, 24.70; H, 1.47. $\text{C}_9\text{H}_3\text{Cl}_4\text{MnO}_3\text{Se}$ ber.: C, 24.90; H, 0.79%. Molmasse 434.8.

4.8. Tricarbonyl(1,2,4-trichlor-bis(methylseleno)cyclopentadienyl)mangan, 8

In 20 ml Et_2O werden 0.40 g **7** (0.92 mmol) gelöst und bei -50°C mit 0.57 ml BuLi-Lösung (0.92 mmol) versetzt. Nach 30 min Rühren werden 0.090 ml Me_2Se_2

TABELLE 2. Spektroskopische Daten der dargestellten Verbindungen

| Verb. | IR: $\nu(\text{CO})$ | $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{ECH}_3)$ | $^{13}\text{C-NMR}$ | |
|-----------|----------------------|--|--------------------------------|------------------------|
| | | | $\delta(\text{C}_5\text{R}_5)$ | $\delta(\text{ECH}_3)$ |
| 1 | – | 2.24 ^a | 92.8/89.0/75.4 | 19.2 |
| 2 | – | 2.28 ^b | 98.9/94.5/76.1 | 19.1 |
| 3 | – | 2.314/2.308 ^c | 100.8/83.0/79.8 | 20.0/19.0 |
| 4 | 2040, 1976 | 1.75 | 113.0/105.0/104.3/90.4/85.8 | 20.2 |
| 5a | | 1.75/1.96 | 114.1/112.8/98.6/92.7/92.6 | 20.8/19.7 |
| 5b | | 1.94 | 113.0/98.6/87.2 | 20.3 |
| 6a | | 2.33 | 114.9/93.8/93.5 | 20.9 |
| 6b | | 2.13 | 115.4/113.6/99.4/93.7/88.6 | 19.7 |
| 7 | 2046, 1981 | 1.74 | 104.3/95.8/77.2 [*] | 11.2 |
| 8 | 2044, 1979 | 1.77 | 113.3/105.3/81.4 | 11.1 |
| 9 | 2043, 1978 | – | 115.5/105.9/81.5 | |
| 10 | 2036, 1966 | 1.84 | 114.5/90.7/84.0 | |

Alle IR-Spektren in Nujol, alle NMR-Spektren in CDCl_3 (**1–3** sowie **7**) bzw. in C_6D_6 .

^a $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 4.31 \text{ ppm}$ (^1H), 78.2 ppm (^{13}C); ^b $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 4.26$ bzw. 77.3 ppm ; ^c $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 4.22$ bzw. 76.3 ppm .

* Zuordnung unsicher, da vom Lösungsmittel überdeckt.

(0.95 mmol) zugegeben und das ganze während 16 h auf R.T. erwärmt. Nach üblicher Aufarbeitung und Umkristallisation aus kaltem Hexan werden 0.26 g **8** (57%) isoliert. Gef.: C, 24.60; H, 1.16. $C_{10}H_6Cl_3MnO_3 \cdot Se_2$ ber.: C, 24.30; H, 1.23%. Molmasse 493.4.

4.9. Tricarbonyl-(1,2,4-trichloro-bis(phenylthio)cyclopentadienyl)mangan, **9**

1.11 g $[C_5Cl_4Br]Mn(CO)_3$ (2.64 mmol) werden in 20 ml Et_2O bei $-50^\circ C$ mit 3.30 ml BuLi-Lösung (5.28 mmol) 30 min gerührt. Dann werden 1.65 g Ph_2Se_2 (5.30 mmol) zugegeben, die Temperatur wird über Nacht auf R.T. gebracht. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. bleibt ein öliger Rückstand, der mit zweimal je 20 ml Hexan extrahiert wird. Nach üblicher chromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, 10 cm \times 2 cm, Hexan/ Et_2O 10:1) werden gelborange Kristalle erhalten. Ausb. 0.50 g (31%). Trotz mehrerer Umkristallisationen konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden (Kontamination mit PhSeBu?).

4.10. Tricarbonyl-(1,3-dichlor-2,4,5-tris(methylseleno)cyclopentadienyl)mangan, **10**

1.35 g $[C_5Cl_4Br]Mn(CO)_3$ (3.21 mmol) werden in 40 ml Et_2O bei $-60^\circ C$ zwei Stunden mit 4.0 ml BuLi-Lösung (6.40 mmol) gerührt. Es wird mit 0.61 ml Me_2Se_2 (6.46 mmol) versetzt und über Nacht auf R.T. gebracht. Nach Zentrifugieren und Abtrennung des Niederschlags wird erneut auf $-40^\circ C$ gekühlt und mit 4.0 ml BuLi-Lösung versetzt. Nach zweistündigem Rühren wird 0.61 ml Me_2Se_2 zugegeben und erneut über Nacht auf R.T. gebracht. Es wird zentrifugiert und der Niederschlag mit 20 ml Et_2O extrahiert. Lösung und Extrakt werden vereinigt und zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird mit zweimal je 20 ml Hexan extrahiert. Die Extrakte werden bis auf etwa 40% eingengt und dann langsam im Kryostaten auf $-20^\circ C$ abgekühlt. Es bilden sich große zentimeterlange gelborange Nadeln. Ausb. 0.20 g (11%) Gef.: C, 23.90; H, 1.68. $C_{11}H_9Cl_2MnO_3Se_3$ ber.: C, 23.90; H, 1.64%. Molmasse 551.9.

4.11. Kristallstrukturanalyse von **2** [8]

Im Kristall von **2** liegt eine Fehlordnung derart vor, daß 75% aller Moleküle die beiden Cp-Ringe nahezu exakt "auf Deckung" (Abweichung 4.3°) aufweisen, während bei 25% eine Orientierung vorliegt, die zwischen den Extrema "auf Deckung" und "auf Lücke" liegt (Verschiebung 20.1°). Abbildung 1 zeigt das überwiegende "Isomere". Der unsubstituierte Fünfring wurde als ideales Fünfeck verfeinert, um die Besetzungszahl der beiden "Isomeren" bestimmen und ver-

feinern zu können. Im substituierten Fünfring ist die Abweichung von der Planarität mit maximal 0.35 pm sehr gering. Während die Chloratome durchschnittlich um 8 pm aus dieser Ebene auf die bezüglich Fe distale Ringseite verschoben sind, liegen die beiden Schwefelatome etwa um 2.5 pm verschoben auf der proximalen Ringseite. Beide Methylgruppen wiederum weisen vom Eisen weg, wobei am Schwefel der übliche Bindungswinkel von etwa 101° auftritt. Die beiden Cyclopentadienylringe schließen Winkel von 0.4° bzw. 3.4° miteinander ein und sind somit wie in allen Ferrocenen zueinander parallel. Der mittlere Bindungsabstand Fe-C zum substituierten Ring beträgt 201.4 pm (Abstand zur Ringebene 161 pm) und ist damit kürzer als der zum unsubstituierten Ring mit 206.1 pm (Abstand zur Ringebene 166 bzw. 168 pm) [17]. Da man kaum annehmen kann, daß ein $C_5Cl_3(SR)_2$ -Ring ein besserer Donor ist als ein C_5H_5 -Ring ist, ist die Bindungsverkürzung wohl auf eine stärkere Rückbindung vom Metall zum substituierten Ring zurückzuführen.

Dank

Unser Dank gilt in erster Linie Herrn Prof. W. Beck für sein wohlwollendes Interesse am Fortgang unserer Arbeiten sowie für die Möglichkeit, diese Untersuchungen in seinen Laboratorien durchführen zu können. Darüber hinaus sei dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung gedankt. A.B. und W.K. danken der Universität München für ein Doktoranden-Stipendium.

Literatur und Bemerkungen

- 1 K. Sünkel und J. Hofmann, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 1791.
- 2 G.R. Knox und P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, (1958) 692; M. Cais und J. Kozikowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5667; H. Egger und A. Nikiforov, *Mon. Chem.*, 100 (1969) 1069; C.G. Sergheraert, P. Marcincal, und E. Cuingnet, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) 283.
- 3 M. Sato, I. Motoyama und K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43 (1970) 2213.
- 4 R. Broussier, A. Abdulla und B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 165; M. Herberhold und P. Leitner, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 153; M. Herberhold und M. Biersack, *J. Organomet. Chem.*, 443 (1993) 1.
- 5 B. McCulloch, D.L. Ward, J.D. Woolins und C.H. Brubaker, Jr., *Organometallics*, 4 (1985) 1452. Neuere Arbeiten zu diesem Verfahren siehe: C.-H. Wang und C.H. Brubaker, Jr., *J. Mol. Cat.*, 75 (1992) 221; E.W. Abel, N.J. Long, K.G. Orrell, A.G. Osborne und V. Sik, *J. Organomet. Chem.*, 405 (1991) 37.
- 6 (a) K. Sünkel und D. Motz, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 970, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 934; (b) K. Sünkel, D. Steiner, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 609; (c) K. Sünkel und D. Steiner, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 67.

- 7 F.L. Hedberg und H. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 870.
- 8 Kristallographische Daten von **2**: $C_{12}H_{11}Cl_3FeS_2$, $M = 381.5$, orangefarbenes Prisma, $0.20 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}^3$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 826.2(2)$, $b = 1486.5(4)$, $c = 1236.8(4) \text{ pm}$, $\beta = 98.34(2)^\circ$, $V = 1.5029(7) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, Dichte (ber.) = 1.686 g cm^{-3} , $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.787 \text{ mm}^{-1}$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Gesammelt wurde im 2θ -Bereich $4\text{--}50^\circ$, mit variabler Scangeschwindigkeit $2\text{--}8.08^\circ/\text{min}$ bei einer Scanbreite von 1.4° . Der gemessene Bereich des reziproken Gitters war $+h$, $+k$, $\pm l$, was zu 2982 Reflexen führte, von denen 2667 symmetrieunabhängig ($R_{\text{int}} = 2.97\%$) waren und 1692 als beobachtet eingestuft wurden ($|F| > 4.0\sigma(|F|)$). Strukturlösung und -verfeinerung mittels des Programmpakets SHELXTL PLUS 4.11/v (direkte Methoden, full-matrix-least-square). Die Schweratome sowie die C-Atome C1–C5 wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert ("riding-model") und mit festem U -Wert (800 pm^2) verfeinert. Bei 130 verfeinerten Parametern ergab sich ein R -Wert von 5.27% und ein R_w -Wert von 5.66% , wobei $w = (\sigma^2(F) + 0.0005 F^2)^{-1}$. In der abschließenden Differenz-Fourier-synthese ergaben sich Extrema von $+0.53 \text{ e \AA}^{-3}$ und -0.48 e \AA^{-3} . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegenummer CSD-57760, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 9 D.W. Slocum, B.P. Koonsvitski und C.R. Ernst, *J. Organomet. Chem.*, 38 (1972) 125.
- 10 (a) eine allgemeine Diskussion des Mechanismus des Halogen-Metall-Austauschs findet sich in: W.F. Bailey und J.J. Patricia, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 1; (b) eine vergleichende Untersuchung der Monohalogenferrocene wird beschrieben in: F.L. Hedberg und H. Rosenberg, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 4011.
- 11 (a) D.W. Slocum, R.L. Marchal und W.E. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 967; (b) J.W. Huffman und J.F. Cope, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 4068; (c) G.R. Knox, I.G. Morrison und P.L. Pauson, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 1842; G.R. Knox, I.G. Morrison, P.L. Pauson, M.A. Sandhu und W.E. Watts, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 1853.
- 12 Die Konkurrenzreaktion $\text{SMe-Li-Austausch/Cl-Li-Austausch}$ ist ebenso bekannt wie die Konkurrenz $\text{SMe-Li-Austausch/Deprotonierung}$: z.B. in den Thiophen-Derivaten $[\text{SC}_4\text{X}_2(\text{SMe})_2]$ ($\text{X} = \text{H, Cl}$) wird bei Umsatz mit BuLi die SMe-Gruppe bevorzugt ausgetauscht (a) A. Halberg, T. Frejd und S. Gronowitz, *Chem. Scr.*, 13 (1978/9) 186; (b) R. Gräffing und L. Brandsma, *Rec. Trav. Chim.*, 95 (1976) 264; (c) Ya.L. Gol'dfarb, M.A. Kalik und V.K. Zav'yalova, *J. Org. Chem. USSR*, 15 (1979) 1375.
- 13 Über die genaueren Ergebnisse dieser Untersuchungen wollen wir an anderer Stelle berichten.
- 14 Aryl-alkyl-thioether werden meist so gespalten, daß sich das Lithiumaryl und das Alkylthiolat-Derivat bildet: A. Maercker, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1002.
- 15 A.N. Sukiasyan, V.P. Litvinov und Ya.L. Gol'dfarb, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, (1970) 1270.
- 16 K.J. Reimer und A. Shaver, *Inorg. Synth.*, 20 (1980) 90.
- 17 Fe–C-Abstände in Ferrocenen betragen im Mittel 205 pm , während Abstände von den Ringebenen im Bereich von 166 pm liegen: H. Schumann, C. Janiak, R.D. Köhn, J. Loebel und A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.*, 365 (1989) 137; J. Okuda und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 373 (1989) 99; A.J. Deeming in G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, S 478ff.