

Ernst Otto Fischer und Ekkehard Offhaus

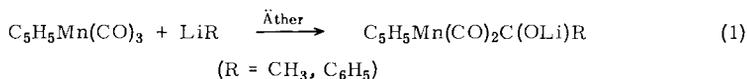
Übergangsmetall-Carben-Komplexe, XV¹⁾

Methylalkoxy- und Phenylalkoxycarbenkomplexe des Dimangandecacarbonyls

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 30. Januar 1969)

Dimangandecacarbonyl, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, reagiert mit Organolithiumverbindungen LiR ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5) unter nucleophiler Addition der Carbanionen an das C-Atom eines CO-Liganden. Die in Substanz nicht isolierten 1:1-Additionsprodukte $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{C}(\text{OLi})\text{R}$ (**1a**, **b**) lassen sich mit $[\text{R}'_3\text{O}]\text{BF}_4$ ($\text{R}' = \text{CH}_3$, C_2H_5) zu stabilen, leichtflüchtigen, diamagnetischen, äquatorial („äq“) ($\text{R} = \text{CH}_3$) oder axial („ax“) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) substituierten Dimangan-nonacarbonyl-Carben-Komplexen $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{C}(\text{OR}')\text{R}$ (**2ac**–**2bd**) alkylieren. $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ (**2ac**) reagiert mit NH_3 unter Methanolabspaltung zu „äq“ $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ (**3**). Aus **2ac** und $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ entsteht der früher photochemisch dargestellte Komplex „äq“ $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{NCCH}_3$ (**4**). Die IR- und ^1H -NMR-Spektren der neuen Carbenkomplexe werden diskutiert. Es wird kurz über Versuche, durch Spaltung der Mn–Mn-Bindung bei **2ac** zu monomeren Mangancarbonyl-Carben-Komplexen oder deren Anionen zu gelangen, berichtet.

Die reinen Hexacarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs²⁾ wie auch das Pentacarbonyl des Eisens³⁾ und das Tetracarbonyl des Nickels⁴⁾ lassen sich mit Lithiumorganylen unter nucleophiler Addition des Carbanions an eine CO-Gruppe leicht zu 1:1-Additionsprodukten umsetzen. Im Falle des Mangans wurde bisher nur die Reaktivität des Tricarbonyls $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ untersucht²⁾ (1).



Auf der Suche nach weiteren Carbenkomplexen monomerer Mangancarbonylverbindungen interessierten wir uns – im Hinblick auf eine nachfolgende Spaltungsreaktion – nun auch für das Verhalten von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ gegenüber Lithiumorganylen. Verbunden damit war die prinzipielle Frage, ob überhaupt Carbenkomplexe eines dimeren Carbonyls (als einfachster Vertreter weiterer mehrkerniger Carbonyle) zugänglich sind. Als erschwerend für die Carbanion-Addition war dabei die leichte

¹⁾ XIV. Mittel.: E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller und H. Werner, J. organomet. Chem., im Erscheinen.

²⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

³⁾ E. O. Fischer, V. Kiener, D. St. P. Bunbury, E. Frank, P. F. Lindley und O. S. Mills, Chem. Commun. 1968, 1378.

⁴⁾ E. O. Fischer und H. J. Kollmeier, unveröffentlichte Untersuchungen.

Carben-Komplexe anzuschließen^{9,10}. Bei Reaktion (4) und (5) wurden keine Produkte isoliert, die auf eine Spaltung der Mn—Mn-Bindung durch die Stickstoffbasen hingedeutet hätten.

Spektroskopische Untersuchungen

Die ¹H-NMR-Spektren der neuen Metallorganyle, die zugleich deren Diamagnetismus beweisen, lassen sich zwanglos mit einer Carbenkomplex-Struktur erklären (Tab. 1).

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten von **2ac**, **2ad**, **2bc**, **2bd** und **3**. τ-Werte (int. TMS), relative Intensitäten in (), Konzentration 80 mg/ccm CD₃OCD₃

Verbindung	O—R'	C—CH ₃	C—C ₆ H ₅	C—NH ₂
2ac	5.46 (3) s	6.78 (3) s		
2ad	5.30 (2) q 8.47 (3) t	6.87 (3) s		
2bc	5.88 (3) s		2.62 (5) m	
2bd	5.65 (2) q 8.61 (3) t		2.70 (5) m	
3		7.07 (3) s		-0.35 (2) br m

s = Singulett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, br = verbreitert.

Die Signale der durch Alkylierung eingeführten CH₃- bzw. C₂H₅-Protonen liegen infolge der geringeren Abschirmung durch das benachbarte O-Atom, das durch den Aufbau des p_π-p_π-Doppelbindungsanteils zum Carben-C-Atom an Elektronendichte verliert, bei niedrigeren Feldern als in den entsprechenden Äthern.

2ac und **3** wurden massenspektroskopisch näher untersucht¹¹). Neben der lückenlosen Sequenz der Ionen [(Carben)Mn₂(CO)_{9-n}]⁺ (n = 0, 1, 2, . . . 9) zeigt sich das Fragmentierungsmuster des komplexgebundenen Carbenrestes, das mit dem bereits untersuchter Carbenkomplexe übereinstimmt²).

Im Mn₂(CO)₁₀ sind zwei durch eine Mn—Mn-Bindung verbundene tetragonalpyramidale Mn(CO)₅-Gruppen enthalten, die gegeneinander um 45° verdreht sind¹²). Das Fehlen von IR-Absorptionen im Bereich der Brücken-CO-Schwingungen läßt auch für die Komplexe Mn₂(CO)₉L (L = C(OR')R, C(NH₂)CH₃) einen Bau analog dem Mn₂(CO)₁₀ erwarten. Die nucleophile Addition des Lithiumorganyls an das C-Atom einer CO-Gruppe kann nun nach der Alkylierung zu axial (C_{4v}) oder äquatorial (C_s) substituiertem Mn₂(CO)₁₀ führen. Aus gruppentheoretischen Überlegungen^{8,13} muß man dann für eine axiale Position des Carbenliganden 5 Banden (2 E und 3 A₁), für eine äquatoriale Position 9 Banden (6 A' und 3 A'') im Bereich der CO-Schwingungen erwarten. Eine Übersicht der gefundenen IR-Absorptionen in diesem Bereich gibt Tab. 2. Für die Phenylalkoxycarben-Komplexe findet man 5 Banden entsprechend axialer Stellung des Carbenliganden. Die Methylalkoxycarben-Verbindungen und **3** zeigen hingegen mit 8 bzw. 9 Banden wesentlich mehr als 5 Banden.

⁹) U. Klabunde und E. O. Fischer, J. Amer. chem. Soc. **89**, 7141 (1967).

¹⁰) E. O. Fischer und R. Aumann, Chem. Ber. **101**, 963 (1968).

¹¹) Nach Untersuchungen von Dr. J. Müller (Atlas CH 4, Ionenquelle TO 4; Direkteinlaß; P = 50 eV; SEV).

¹²) L. F. Dahl und R. E. Rundle, Acta crystallogr. [Copenhagen] **16**, 419 (1963).

¹³) H. Haas und R. K. Shelton, J. chem. Physics **47**, 2996 (1967).

Tab. 2. ν_{CO} -Frequenzen der Verbindungen **2ac**, **2ad**, **2bc**, **2bd** und **3**
 (in cm^{-1} ; 0.1 mm Hexanlösung, LiF-Optik, Perkin-Elmer 21)

2ac	2ad	2bc	2bd	3
2092 m	2092 m	2089 m	2090 m	2087 m
2024 s	2024 s	2024 s	2024 s	2016 s
2008 s	2011 s			2010 s
1996 ss	1996 ss	1996 ss	1993 ss	1986 ss
1986 s	1986 s			1979 s
1972 m	1972 m	1971 m	1969 m	1971 s
1956 m	1956 m			1962 m
1949 m	1949 m	1954 m	1951 m	1950 s
				1935 m

m = mittelstark, s = stark, ss = sehr stark.

Dies läßt sich unseres Erachtens durch äquatoriale Position des Carbenliganden zwanglos erklären, weshalb wir diese zugleich postulieren.

Für die Deutung der überraschenden unterschiedlichen Addition von Methyl- bzw. Phenyl-Anion an äquatorial bzw. axial stehende C-Atome von CO-Liganden, die wir auf Grund der IR-Befunde vorerst annehmen müssen, bietet sich vielleicht die folgende Hypothese an. Sowohl die Röntgenstrukturanalyse^{12,14)} als auch das IR-Spektrum^{13,15,16)} von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zeigen, daß axial stehendes CO stärkeren Doppelbindungsanteil zum Metall hin aufweist als äquatoriales. (Abstand $\text{Mn}-\text{CO}_{\text{ax}}$ 1.79 Å, $\text{Mn}-\text{CO}_{\text{äq}}$ 1.83 Å¹²⁾; Kraftkonstante $K_{(\text{CO})_{\text{äq}}}$ 16.52¹⁶⁾ bzw. 16.42 $\text{mdyn}/\text{Å}^{13)$; $K_{(\text{CO})_{\text{ax}}}$ 15.91¹⁶⁾ bzw. 16.20 $\text{mdyn}/\text{Å}^{13)$.) Damit wird in der Bindungsrichtung $\text{Mn}-\text{CO}_{\text{ax}}$ höhere Elektronendichte vorliegen, die aber dann den C-Atomen der äquatorialen CO-Liganden vergleichsweise mehr elektropositiven Charakter beläßt. Wie bei den $\text{P}(\text{As}, \text{Sb})(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}(\text{CO})_4$ Carben-Komplexen vor kurzem ganz ähnlich ausgeführt¹⁷⁾, wird das Carbanion dann äquatorial stehende C-Atome bevorzugt angreifen. Dies zeigt sich folgerichtig im Falle der CH_3^- -Addition auch bei $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Dieser Befund steht im übrigen im Einklang mit einer empirisch gut bestätigten Substitutionsregel für Metallcarbonyle¹³⁾, wonach bei $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ σ -bindende Liganden nur eine äquatoriale Position einnehmen, während π -bindende Liganden ausschließlich an den Plätzen von ein oder zwei axialen CO-Gruppen gefunden werden. Betrachtet man die neuen Komplexe „formal“ als durch einen Carbenliganden „substituiertes“ $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, dann entspricht die äquatoriale Position desselben bei **2ac**, **2ad** und **3** demnach genau unseren Vorstellungen von der Bindung des Carbenkohlenstoffs an das Metallatom infolge einer starken Donorwirkung des Carbenkohlenstoffs. Für das abweichende Verhalten des C_6H_5^- -Anions scheint uns die an sich verlockende Vorstellung einer sterisch wesentlich stärkeren Behinderung zu wenig stichhaltig, als daß wir diese als Ursache der axialen Position des Carbenliganden ansehen könnten. In allen Fällen wird erst nochmals die Additionsstelle in den vorausgehenden Acylcarbonylmanganaten zu überprüfen sein, da auch bei der nachfolgenden Alkylierung noch Umlagerungen erfolgen könnten.

¹⁴⁾ L. F. Dahl, E. Ishishi und R. E. Rundle, J. chem. Physics **26**, 1750 (1957).

¹⁵⁾ F. A. Cotton, A. D. Liehr und G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. **2**, 141 (1956).

¹⁶⁾ N. Flitcroft, D. K. Huggins und H. D. Kaesz, Inorg. Chem. **3**, 1123 (1964).

¹⁷⁾ E. O. Fischer und R. Aumann, Chem. Ber. **102**, 1495 (1969).

Für die Carbenliganden selbst lassen sich in Anlehnung an frühere Ergebnisse der C—C-Valenzschwingung sowie der asymmetrischen und symmetrischen ν_{C-O-C} -Schwingung nachfolgende Banden versuchsweise zuordnen (Tab. 3).

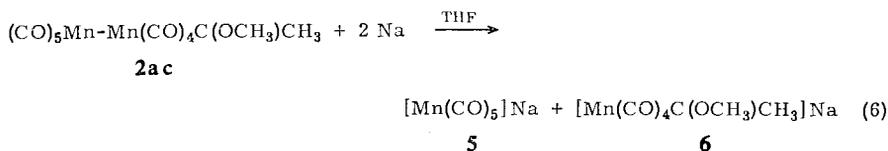
Tab. 3. Carbenliganden-IR-Absorptionen (in cm^{-1}) der Verbindungen **2ac**, **2ad**, **2bc** und **2bd** (Nujol/Hostafion)

Verbindung	$\nu_{C=O}$	ν_{R-O}	ν_{C-C}
$(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ (2ac)	1275 m	1172 m	995 m
$(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$ (2ad)	1275 s	1140 m	980 w
$(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (2bc)	1270 s	1145 s	938 m
$(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$ (2bd)	1260 s	1140 m	908 s

w = schwach, m = mittelstark, s = stark.

Reduktive Spaltversuche

Wir versuchten nun, die Carbenkomplexe des dimeren Carbonyls an der Mn—Mn-Bindung reduktiv zu spalten. Dazu wurde **2ac** in THF mit der äquivalenten Menge Na-Amalgam versetzt, um gemäß (6) zu einem Anion des monomeren Manganettracarbonylcarbens zu gelangen.



Die Umsetzung (6) wie auch die Basenreaktion von **2ac** in methanolischer KOH-Lösung ergaben nach Aufarbeitung der Reaktionsprodukte jedoch nur reines $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ sowie **5**. Nach unseren bisherigen Erfahrungen wird bei diesen Reaktionen der Carbenrest abgespalten, vermutlich unter Rückbildung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, das dann mit dem noch vorhandenen Alkali einer normalen Spaltungsreaktion unterliegt. Ein vergleichbares Ergebnis erhielten wir auch bei der unmittelbaren Reduktion von **2ac** in Methanol mit Magnesium und verd. Schwefelsäure. In den vorgelegten Kühlfallen kondensierte nur das Carbonylhydrid $\text{HMn}(\text{CO})_5$, im Reaktionsrückstand fand sich $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Dieses vorläufige Ergebnis legt nahe, daß bei weiter ansteigender elektronegativer Belastung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ Carben-Komplexen, wie sie etwa bei der Spaltung der Mn—Mn-Bindung unter Anionbildung resultieren muß, die Bindung des Carbenliganden an das Metall bricht. Es ist dies vermutlich eine Folge der zu geringen Akzeptoreigenschaften des Carbenliganden und der zum sehr elektronenreichen Metall tieferer Oxydationszahl sich naturgemäß rasch lockernden Donorbindung.

Wir danken dem *Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung* für die Förderung dieser Untersuchungen, Herrn Dozent Dr. R. D. Fischer und Herrn Dr. C. G. Kreiter für wertvolle Diskussionen.

Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen müssen unter sorgfältigem Luftausschluß durchgeführt werden. Die verwendeten Lösungsmittel waren luftfrei und mit CaH_2 getrocknet.

1. *Methylmethoxycarben-nonacarbonyl-dimangan(0)*, $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ (**2ac**): In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Hahnansatz für Inertgas, Methylithium-Vorratsbürette und Hg-Überdruckventil sowie Magnetrührer werden 1.56 g (4 mMol) frisch sublimiertes $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in 250 ccm Diäthyläther unter Eiskühlung gelöst. Zu dieser gekühlten Lösung läßt man bei starker Turbulenz sehr langsam 8 ccm (4 mMol) einer äther. 0.5 *m* LiCH_3 -Lösung¹⁸⁾ tropfen. Die sich orangegelb färbende Reaktionsmischung wird noch 1 Stde. bei 0° gerührt. Nach Abziehen des Äthers i. Wasserstrahlvak. hinterbleibt ein öliger Rückstand, der in 20 ccm eiskaltem Wasser aufgenommen und sofort mit 0.6 g (4 mMol) $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ ¹⁹⁾ versetzt wird. Dabei scheidet sich der *Carbenkomplex* augenblicklich als Öl ab, das rasch mit 200 ccm Pentan extrahiert wird. Nach Filtrieren durch eine mit frisch geglühtem Na_2SO_4 beschickte G4-Fritte und Abziehen des Pentans i. Wasserstrahlvak. hinterbleibt ein Gemisch aus öligem Rohcarbenkomplex und festem $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Man nimmt in 10 ccm eiskaltem Hexan auf und gibt die Lösung auf eine wassergekühlte Chromatographiersäule (2 × 50 cm). An Al_2O_3 (neutral, Fa. Merck, 5% H_2O) bilden sich zwei deutliche Zonen. Das Eluat der langsamer wandernden, orangegelben Zone wird eingedampft und der Rückstand bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet. Aus Pentan kristallisieren orangefarbene Nadeln vom Schmp. 81–83°. Ausb. 400 mg (23%, bez. auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$).

$\text{Mn}_2\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{10}$ (419.9) Ber. C 34.32 H 1.44 Mn 26.16 O 38.08
Gef. C 34.20 H 1.46 Mn 26.44 O 38.00
Mol.-Gew. 420 (massenspektrometr.)

2. *Phenylmethoxycarben-nonacarbonyl-dimangan(0)*, $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (**2bc**): Analog zu 1. liefert die Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit der stöchiometrischen Menge LiC_6H_5 und anschließende Methylierung nach chromatographischer Reinigung kleine orangegelbe Nadeln mit Schmp. 68°. Ausb. 350 mg (18%, bez. auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$).

$\text{Mn}_2\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_{10}$ (482.0) Ber. C 42.36 H 1.67 Mn 22.79 O 33.17
Gef. C 42.37 H 1.74 Mn 22.96 O 33.10
Mol.-Gew. 482 (massenspektrometr.)

3. *Methyläthoxycarben-nonacarbonyl-dimangan(0)*, $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$ (**2ad**): Analog 1. setzt man 1.56 g (4 mMol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit der äquiv. Menge LiCH_3 um. Dann wird mit 0.76 g (4 mMol) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]\text{BF}_4$ ¹⁹⁾ alkyliert und entsprechend 1. weiter aufgearbeitet. **2ad** bildet schöne gelbe Nadeln vom Schmp. 45°. Ausb. 750 mg (43%, bez. auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$).

$\text{Mn}_2\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_{10}$ (434.0) Ber. C 35.98 H 1.85 Mn 25.32 O 36.85
Gef. C 35.99 H 1.93 Mn 25.69 O 36.30
Mol.-Gew. 434 (massenspektrometr.)

4. *Phenyläthoxycarben-nonacarbonyl-dimangan(0)*, $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$ (**2bd**): 1.56 g (4 mMol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in 200 ccm absol. Äther werden im Verhältnis 1:1 mit LiC_6H_5 umgesetzt und analog 3. weiter aufgearbeitet. Der chromatographisch vorgereinigte, ölige Komplex wird hier zusätzlich bei 30° i. Hochvak. in einem Sublimationsgefäß destilliert, dessen eisgekühlter Finger mit einer Auffangvorrichtung versehen ist. Die Vorlage enthält

¹⁸⁾ H. J. Berthold und G. Groh, Z. anorg. allg. Chem. **319**, 230 (1963).

¹⁹⁾ H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil und G. Willfang, J. prakt. Chem. **154**, 83 (1940).

den analysenreinen Carbenkomplex **2bd** vom Schmp. -28° . Ausb. 560 mg (23%, bez. auf $Mn_2(CO)_{10}$).

$Mn_2C_{18}H_{10}O_{10}$ (496.0) Ber. C 43.59 H 2.01 Mn 22.15 O 32.25
 Gef. C 43.62 H 2.20 Mn 22.50 O 32.30
 Mol.-Gew. 496 (massenspektrometr.)

5. *Aminomethylcarben-nonacarbonyl-dimangan(0)*, $(CO)_9Mn_2C(NH_2)CH_3$ (**3**): In einem kleinen Schlenk-Rohr bereitet man eine Lösung von 585 mg (1.5 mMol) **2ac** in 10 ccm Hexan. Durch diese Lösung wird solange trockenes NH_3 geleitet, bis nach ca. 10 Min. eine Trübung einsetzt. Beim Abkühlen auf -30° fallen lange gelbe Nadeln aus, die abfiltriert und mehrmals mit kaltem Hexan gewaschen werden. **3** ist dann analysenrein, Schmp. 130° . Ausb. 540 mg (86%, bez. auf **2ac**).

$Mn_2C_{11}H_5NO_9$ (405.0) Ber. C 32.63 H 1.26 Mn 27.13 N 3.45 O 35.53
 Gef. C 32.81 H 1.36 Mn 27.34 N 3.46 O 35.20
 Mol.-Gew. 405 (massenspektrometr.)

6. *Acetonitril-nonacarbonyl-dimangan(0)*, $(CO)_9Mn_2NCCH_3$ (**4**): Zu einer Lösung von 390 mg (1 mMol) **2ac** in 30 ccm Pentan läßt man unter starkem Rühren 60 mg (1 mMol) $H_2N-N(CH_3)_2$ fließen. Nach ca. 5 Min. setzt man aus einer Pipette 15 ccm 2*n* HCl zu, trennt die Pentanphase ab und filtriert sie durch eine mit frisch geglühtem Na_2SO_4 beschickte G4-Fritte. Beim Kühlen erhält man kleine gelbe Kristalle von **4**. Aus Äther/Pentan Schmp. 95° (Lit.⁸⁾: 96°). Ausb. 100 mg (43%, bez. auf **2ac**).

$Mn_2C_{11}H_3NO_9$ (402.9) Ber. C 32.79 H 0.74 Mn 27.27 N 3.48 O 35.72
 Gef. C 32.75 H 0.91 Mn 27.18 N 3.46 O 35.85
 Mol.-Gew. 403 (massenspektrometr.)