

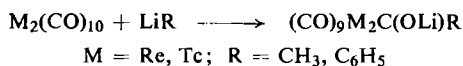
Ernst Otto Fischer, Ekkehard Offhaus, Jörn Müller und Dietrich Nöthe

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, L<sup>1)</sup>

## Über Methyl(methoxy)- und Phenyl(methoxy)carben-Komplexe des Ditechnetium- und Dirheniumdecacarbonyls, einen Phenyl(methoxy)carben-Komplex des Manganrheniumdecacarbonyls und das Manganpentacarbonyl-Radikal

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München  
(Eingegangen am 7. Juni 1972)

$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  und  $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$  reagieren mit Organolithium-Verbindungen nach

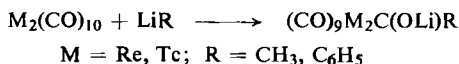


Durch anschließende Methylierung mit  $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$  werden die stabilen, diamagnetischen, zweikernigen Carbenkomplexe  $(\text{CO})_9\text{M}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{R}$  (**2ac–2bd**) dargestellt. Nach ihren  $\nu_{\text{CO}}$ -Banden liegen die Methyl(methoxy)- und Phenyl(methoxy)carben-Liganden in äquatorialer Position vor. Im System  $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}/\text{LiC}_6\text{H}_5/[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$  ließ sich massenspektroskopisch die Bildung von  $(\text{CO})_9\text{MnReC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  neben  $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  und  $(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  nachweisen. Mittels ESR-Spektroskopie konnten sowohl in sublimiertem  $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{R}$  (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) als auch in sublimiertem  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  paramagnetische  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Radikale nachgewiesen werden.

Transition Metal Carbene Complexes, L<sup>1)</sup>

Methyl(methoxy)- and Phenyl(methoxy)carbene Complexes of Ditechnetium Decacarbonyl and Dirhenium Decacarbonyl, a Phenyl(methoxy)carbene Complex of Manganese Rhenium Decacarbonyl, and the Manganese Pentacarbonyl Radical

$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  and  $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$  react with organolithium compounds according to



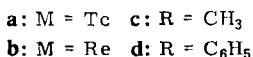
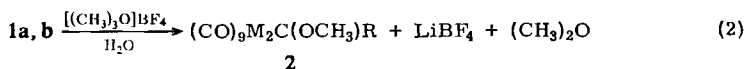
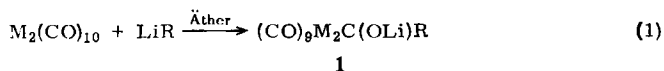
Subsequent methylation with  $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$  yields the stable, diamagnetic, binuclear carbene complexes  $(\text{CO})_9\text{M}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{R}$  (**2ac–2bd**).  $\nu_{\text{CO}}$  absorptions indicate that the methyl(methoxy)- and phenyl(methoxy)carbene ligands are in equatorial position. In the system  $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}/\text{LiC}_6\text{H}_5/[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$  the formation of  $(\text{CO})_9\text{MnReC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  was demonstrated by mass spectrometry besides  $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  and  $(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ . By e.s.r. spectroscopy paramagnetic  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  radicals were shown to exist not only in sublimed  $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{R}$  (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) but also in sublimed  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ .

<sup>1)</sup> IL, Mittel.: E. O. Fischer, H. Fischer und H. Werner, Angew. Chem. 84, 682 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 644 (1972).

Nach der erfolgreich verlaufenen Synthese erster Carbenkomplexe eines dimeren Metallcarbonyls wie  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ <sup>2)</sup> – in jüngster Zeit sind weitere Vertreter dieses Systems bekannt geworden<sup>3,4)</sup> – untersuchten wir das reaktive Verhalten von homologem  $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$  und  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  gegenüber  $\text{LiCH}_3$  und  $\text{LiC}_6\text{H}_5$ . Wir wollten dabei klären, ob die nach der Methylierung der jeweiligen Lithiumacylmetallate mittels  $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$  resultierenden  $\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)$ - bzw.  $\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ -Carbenliganden am  $\text{M}_2(\text{CO})_9$ -Gerüst nur in äquatorialer oder axialer Stellung oder möglicherweise in beiden Positionen auftreten. Für  $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ <sup>2)</sup> war früher von uns aufgrund der 8  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Absorptionen eine äquatoriale Position des Carbenliganden ( $\text{C}_s$ ) gefolgert worden, während wir bei  $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  mit seinen nur 5  $\nu_{\text{CO}}$ -Schwingungen zunächst eine axiale Stellung vermutet hatten. Hier wurde erst kürzlich röntgenographisch die gleichfalls äquatoriale Position bewiesen<sup>5)</sup>. Daneben sollte versucht werden, durch Addition von Organolithium-Verbindungen an  $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$  und nachfolgende Methylierung Aufschluß zu gewinnen, ob die unterschiedliche Größe und unterschiedliche Elektronegativität zweier verschiedener Metalle in einer Decacarbonylverbindung spezifischen Einfluß auf den Ort der Carbanionaddition ausübt. Schließlich wollten wir auch die thermische Spaltbarkeit von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ -Carbenkomplexen in Radikale mittels der ESR-Technik noch überprüfen.

### Präparative Ergebnisse

Die erhofften Technetium- und Rhenium-Carbenkomplexe **2ac**, **2ad**, **2bc** und **2bd** ließen sich durch 1:1-Umsetzung von  $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$  und  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  mit  $\text{LiCH}_3$  bzw.  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  in Äther (1) und nachfolgende Methylierung der hydrolyseempfindlichen und nicht fällbaren Lithiumacylcarbonylmetallate **1a, b** mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (2) ohne Schwierigkeit gewinnen.



Die diamagnetischen und leichtflüchtigen zweikernigen Carbenkomplexe sind kristallin an Luft längere Zeit stabil, in Lösung jedoch stark oxydationsempfindlich. Zum Unterschied von ihren Mangananalogen<sup>2)</sup> lösen sie sich besser in Methanol als in Hexan und zeigen neben einer helleren Farbe auch deutlich höhere Sublimationstemperaturen. Ähnlich  $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$  selbst diffundieren auch dessen Carbenderivate **2ac** und **2ad** langsam durch Plastikfolien, so daß diese dann auch auf der Außenseite Aktivität zeigen.

2) E. O. Fischer und E. Offhaus, Chem. Ber. **102**, 2449 (1969).

3) Ch. P. Casey und R. L. Anderson, J. Amer. chem. Soc. **93**, 3554 (1971).

4) F. A. Cotton und C. M. Lukehart, J. Amer. chem. Soc. **93**, 2672 (1971).

5) G. Huttner und D. Regler, Chem. Ber. **105**, 1230 (1972).

### Spektroskopische Untersuchungen

Die zugleich den Diamagnetismus der neuen Organometall-Verbindungen bestätigenden Protonenresonanzsignale lassen keine bemerkenswerten Unterschiede zu den entsprechenden Mangankomplexen erkennen. Ihre Carbenkomplex-Struktur wird dadurch bestätigt (Tab. 1).

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **2**,  $\tau$ -Werte (int. TMS), relative Intensitäten in ( ), Konzentration 50 mg/ccm  $\text{CD}_3\text{OCD}_3$

Verbindung	$\text{OCH}_3$	$\text{CCH}_3$	$\text{CC}_6\text{H}_5$
$(\text{CO})_9\text{Tc}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ ( <b>2ac</b> )	5.56 (3) s	6.95 (3) s	
$(\text{CO})_9\text{Tc}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ( <b>2ad</b> )	5.65 (3) s		2.56 (5) m
$(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ ( <b>2bc</b> )	5.61 (3) s	7.00 (3) s	
$(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ( <b>2bd</b> )	5.83 (3) s		2.60 (5) m

s = Singulett, m = Multipllett.

Eine Aufstellung der gefundenen IR-Absorptionen im  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich gibt Tab. 2.

Tab. 2.  $\nu_{\text{CO}}$ -Frequenzen der Verbindungen **2** (in  $\text{cm}^{-1}$ ; 0.1 mm Hexanlösung, LiF-Optik, Perkin-Elmer 21 und 125)

<b>2ac</b>	<b>2ad</b>	<b>2bc</b>	<b>2bd</b>
2100 w	2100 w	2104 w	2104 m
2042 m	2044 m	2046 s	2048 s
2010 m	2011 m	2019 m	2019 m
2002 ss	2003 ss	2000 ss	2001 ss
1993 s	1995 s	1992 s	1993 s
1977 m	1978 m	1973 m	1973 m
1963 s	1963 s	1957 s	1957 m
1956 s	1958 s	1951 s	1952 m

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

Diese spektroskopischen Befunde bestätigen unsere frühere Vorstellung von den Bindungsverhältnissen und dem Elektronenhaushalt der Carbenliganden, daß nämlich der Methyl(methoxy)- und Phenyl(methoxy)carben-Rest ein wesentlich höheres  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorverhältnis als ein CO-Ligand besitzen. Demgemäß ist auch der Bindungsgrad der Carbonyl-CO-Bindungen in den Carbenkomplexen wieder niedriger als in  $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$  und  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  und die Umwandlung einer Carbonylgruppe in eine Carbenligandengruppe folgerichtig mit einer Frequenzerniedrigung der restlichen  $\nu_{\text{CO}}$ -Banden gegenüber den Stammsubstanzen um etwa 30/cm verbunden.

In Anlehnung an die bereits früher diskutierten IR-spektroskopischen Überlegungen<sup>2)</sup> kann man auch für die beiden Carben-Komplexe **2bc**, **2bd** von  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  eine äquatoriale Position des Carbenliganden annehmen. Im Vergleich zu den Mangananalogen sind jedoch alle  $\nu_{\text{CO}}$ -Frequenzen etwas nach höheren Wellenzahlen verschoben, entsprechend der höheren Kraftkonstanten  $k_{(\text{CO})_{\text{eq}}}$  16.67<sup>6)</sup>, 16.57<sup>7)</sup> bzw.  $k_{(\text{CO})_{\text{ax}}}$  15.82<sup>6)</sup>, 15.92<sup>7)</sup> mdyn/Å im  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  selbst.

Abgesehen von der Verschiebung einiger Banden nach tieferen Wellenzahlen lassen sich die Spektren der beiden Technetiumcarben-Komplexe **2ac**, **2ad** direkt mit den Spektren der homologen Rheniumverbindungen vergleichen. Wir nehmen daher auch

<sup>6)</sup> N. Flitcroft, D. K. Huggins und H. D. Kaesz, Inorg. Chem. **3**, 1123 (1964).

<sup>7)</sup> F. A. Cotton und R. M. Wing, Inorg. Chem. **9**, 1328 (1965).

bei den neuen Technetium-Verbindungen die Carbenliganden  $C(OCH_3)CH_3$  und  $C(OCH_3)C_6H_5$  in äquatorialer Position im Molekül an. Wie die Röntgenstrukturanalyse von  $Tc_2(CO)_{10}$ <sup>8)</sup> zeigt, dürften auch hier die C-Atome der äquatorial stehenden CO-Gruppen infolge größerer Abstände ( $Tc-C_{eq}$  2.00 Å,  $Tc-C_{ax}$  1.90 Å) vergleichsweise mehr elektropositiven Charakter aufweisen als die der axialen. Ein bevorzugter Angriff der Organolithium-Verbindung am C-Atom einer äquatorialen CO-Gruppe ist daher wiederum anzunehmen.

Im Unterschied zum Mangan erhielten wir jedoch beim Technetium wie beim Rhenium im Falle der  $C_6H_5^-/CH_3^+$ -Addition von den Neutralkomplexen **2ad**, **2bd** jeweils  $\nu_{CO}$ -Banden, die bezüglich Zahl und Lage praktisch identisch mit denen waren, die die durch  $CH_3^-/CH_3^+$ -Addition entstandenen Neutralkomplexe **2ac**, **2bc** aufwiesen. Die daraufhin verstärkten Zweifel an der ursprünglich auf Grund der nur 5  $\nu_{C=O}$ -Absorptionen vermuteten axialen Position des Phenyl(methoxy)carbenliganden in  $(CO)_9Mn_2C(OCH_3)C_6H_5$ <sup>2)</sup> waren der Anlaß zu der bereits erwähnten, inzwischen abgeschlossenen röntgenographischen Untersuchung<sup>5)</sup> dieses Komplexes.

Für die Carbenliganden in **2** lassen sich in Anlehnung an die entsprechenden Mangankomplexe folgende Banden der C—C-Valenzschwingung sowie der asymmetrischen und symmetrischen  $\nu_{C-O-C}$ -Schwingung versuchsweise zuordnen (Tab. 3).

Tab. 3. IR-Absorptionen (in  $cm^{-1}$ ) der Carbenliganden in den Verbindungen **2**  
(Nujol/Hostaflo; KBr)

Verbindung	$\nu_{C \cdots O}$	$\nu_{R-O}$	$\nu_{C-C}$
$(CO)_9Tc_2C(OCH_3)CH_3$ ( <b>2ac</b> )	1260 s	1178 s	995 s
$(CO)_9Tc_2C(OCH_3)C_6H_5$ ( <b>2ad</b> )	1275 s	1153 s	945 s
$(CO)_9Re_2C(OCH_3)CH_3$ ( <b>2bc</b> )	1270 s	1180 m	1000 m
$(CO)_9Re_2C(OCH_3)C_6H_5$ ( <b>2bd</b> )	1273 s	1148 s	942 m

m = mittelstark, s = stark

### Arbeiten mit dem gemischten Carbonyl $MnRe(CO)_{10}$

Die Suche nach einer Literaturvorschrift zur Darstellung größerer Mengen von analytisch reinstem  $MnRe(CO)_{10}$  ergab außer Hinweisen<sup>9)</sup> keine brauchbare präparative Vorschrift<sup>6)</sup>. Nach einer neueren Methode<sup>10)</sup> erhält man das gemischte Carbonyl durch Belichten einer n-Hexanlösung, 0.005 m in Bezug auf  $Re_2(CO)_{10}$  wie  $Mn_2(CO)_{10}$ , und anschließendes Chromatographieren an  $Al_2O_3$ . Wir fanden, daß eine Abtrennung des  $MnRe(CO)_{10}$  von  $Mn_2(CO)_{10}$  wesentlich einfacher ist als die Abtrennung von  $Re_2(CO)_{10}$  und belichteten daher  $Mn_2(CO)_{10}/Re_2(CO)_{10}$  im Verhältnis 3 : 1 in Hexan. Das resultierende Reaktionsgemisch enthielt dann praktisch kein  $Re_2(CO)_{10}$  mehr und konnte an einer Säule mit  $Al_2O_3$  vom Mangancarbonyl völlig befreit werden. Es fiel massenspektroskopisch einheitliches  $MnRe(CO)_{10}$  an.

Gab man zu einer Lösung von solchem  $MnRe(CO)_{10}$  in absolutem Äther bei 20° langsam eine ätherische Lösung von Phenyllithium bis zum Molverhältnis 1 : 1 zu, so trat eine Farbvertiefung nach gelb auf. Nach Abzug des Äthers fand sich bei der IR-spektroskopischen Untersuchung des in Hexan wieder gelösten Rückstandes

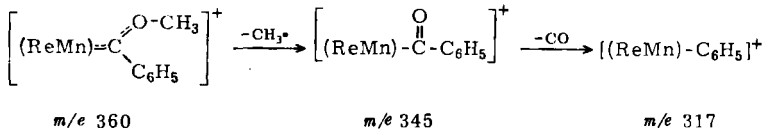
<sup>8)</sup> M. F. Bailey und L. F. Dahl, Inorg. Chem. **4**, 1140 (1965).

<sup>9)</sup> A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, H. Ye. Kolobova und J. S. Kolomnikov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk **1963**, 194, C. A. **58**, 9870 (1963).

<sup>10)</sup> G. O. Evans und R. K. Sheline, J. inorg. nuclear Chem. **30**, 2862 (1968).

eine Überlagerung von Banden, die reinem  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  und  $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$  zuzuordnen waren. Löste man den Rückstand in Wasser und methylierte mit  $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ , so fiel ein gelbes Öl an, in dem sich massenspektroskopisch die Komplexe  $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  ( $m/e$  482),  $(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  ( $m/e$  742, bezogen auf  $^{185}\text{Re}$ ), aber auch  $(\text{CO})_9\text{MnReC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  ( $m/e$  612, bezogen auf  $^{185}\text{Re}$ ) nachweisen ließen.

Das Vorliegen von  $(\text{CO})_9\text{ReMnC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  im Reaktionsgemisch wird auch durch die massenspektroskopische Fragmentierung des Molekül-Ions bewiesen. Durch schrittweisen Verlust der 9 CO-Liganden wird über die Bruchstück-Ionen  $(\text{CO})_n\text{ReMnC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5^+$  mit  $n = 8$  bis 1 ( $m/e$  584, 556, 528, 500, 472, 444, 416, 388) das Ion  $\text{ReMnC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5^+$  ( $m/e$  360) gebildet. Der sich anschließende Abbau des komplex gebundenen Carbenliganden gemäß folgendem Schema wurde in der gleichen Weise auch bei anderen Phenyl(methoxy)carben-Komplexen beobachtet.



Das Massenspektrum lieferte keine Aussage darüber, ob der Carbenrest an das Mangan- oder an das Rheniumatom gebunden war.

Offensichtlich wurde also durch die Organolithium-Verbindung ein großer Teil des gemischten Carbonyls gespalten und reagierte nach Rekombination zu den reinen Carbonylen mit dem noch vorhandenen Phenyllithium unter Bildung der entsprechenden Lithiumacylmetallate. Nur ein kleiner Rest des  $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$  bildete anscheinend ohne Spaltung das gemischte Lithiumacylmetallat. Auch durch Variation der Reaktionsbedingungen und der Lithium-Verbindungen konnte das Gleichgewicht der Reaktion nicht zugunsten der Lithiumsalzbildung verschoben werden. Trotz Verwendung sehr diffiziler Chromatographiertechniken und anderer Trennmethode ließ sich bis jetzt noch keine für ein Spektrum notwendige saubere Abtrennung des Komplexes  $(\text{CO})_9\text{MnReC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  von dem Carbenkomplexgemisch erreichen. Das IR-Spektrum dieses Gemischs in *n*-Hexan ist sehr bandenreich, zeigt aber neben den sich überlagernden Absorptionen für die Carbenkomplexe der reinen Carbonyle noch neue Banden, die ihrer Lage entsprechend durchaus dem Spektrum von  $(\text{CO})_9\text{MnReC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  zugehören könnten.

Es sind dies die Absorptionen bei 2094, 2039 und 1998/cm. Sie sind vergleichbar mit den Banden bei 2092, 2024, 1996/cm für  $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  und den Banden bei 2103, 2046 und 2001/cm für  $(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ . Daraus läßt sich unter Vorbehalt folgern, daß der nucleophile Angriff von LiR gezielt nur an einer  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Hälfte ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) des gemischten Carbonyls erfolgt. Den Bandenverschiebungen nach sollten dies eher die dem Mangan zugehörigen CO-Gruppen sein.

### Nachweis von $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Radikalen mit Hilfe der ESR-Spektroskopie

Unsere früheren ESR-Untersuchungen an  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ <sup>11)</sup> hatten keinen Anhaltspunkt für die Existenz von  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Radikalen gegeben. Infolge der niedrigen

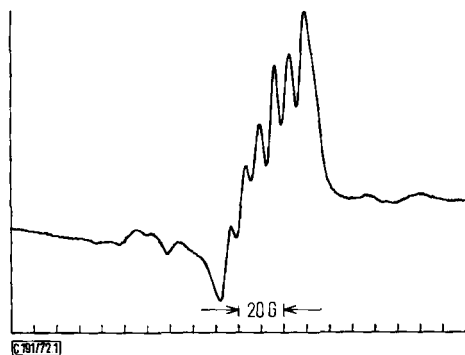
<sup>11)</sup> H. Wawersik, Dissertation, Techn. Hochschule München 1967.

Bindungsenergie von  $\sim 20$  kcal/Mol<sup>12)</sup> der Mn–Mn-Bindung und aufgrund kinetischer Messungen<sup>11,13)</sup> von Substitutionsreaktionen an  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  war jedoch die Gegenwart von  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Radikalen in Lösung schon postuliert worden. Massenspektrometrische Studien hatten ferner Anhaltspunkte für das Auftreten von  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Radikalen bei der thermischen Zersetzung von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  ab  $210^\circ$  i. Hochvak. geliefert<sup>12,14)</sup>. Eigene reduktive Spaltversuche an den dimeren Carbenkomplexen des  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ <sup>2)</sup> hatten zwar zu keinen präparativ faßbaren Anionen der Art  $[(\text{CO})_4\text{MnCarben}]^-$  geführt. Dennoch erschien es denkbar, daß die Metall-Metall-Bindung in den Carbenkomplexen so weit geschwächt war, daß vielleicht doch radikalischer Bruch schon bei milden Bedingungen eintrat.

Wir versuchten daher, Radikale der Form  $\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5$  oder  $\cdot\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Carben, wie sie vielleicht in der Gasphase beim Sublimieren von  $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{Carben}$ -Komplexen dann bereits auftreten konnten, ESR-spektroskopisch nachzuweisen. Entsprechende Untersuchungen wurden auch mit den Rheniumanalogon durchgeführt.

a) *Spektren von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  und  $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{L}$  [ $\text{L} = \text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ ,  $\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ ]*

Die Gasphasengleichgewichte der i. Hochvak. (ca.  $10^{-4}$  Torr) bei  $60^\circ$  sublimierenden Carbenkomplexe und des bei  $30^\circ$  sublimierenden  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  wurden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ( $-196^\circ$ ) eingefroren. Mit Hilfe der ESR-Spektroskopie wurde dann auf die Gegenwart von paramagnetischen Komplexen geprüft. Alle Verbindungen, auch  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , lieferten ein ESR-Signal<sup>15)</sup>, von der Art, wie es in der Abbild. dargestellt ist.



Abbild. ESR-Spektrum von sublimiertem  $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$

Eine Auswertung der Spektren ergab folgende Ergebnisse:

1. Alle Substanzen liefern im wesentlichen die gleichen Spektren wie  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , allerdings von sehr unterschiedlicher Intensität.
2. Die Anisotropie des gefundenen  $g$ -Faktors spricht für das Vorliegen eines paramagnetischen Komplexes mit axialer Symmetrie.

<sup>12)</sup> D. R. Bidinosti und N. S. McIntyre, Chem. Commun. 1966, 555.

<sup>13)</sup> H. Wawersik und F. Basolo, Chem. Commun. 1966, 366.

<sup>14)</sup> D. R. Bidinosti und N. S. McIntyre, Canad. J. Chem. 48, 593 (1970).

<sup>15)</sup> E. Offhaus, Dissertation, Techn. Univ. München 1971.

3. Die geringe HFS deutet auf eine ungewöhnlich kleine, ungepaarte Elektronendichte am Mn-Atom hin ( $A_{\perp} = 6.75$  Gauß,  $A_{\parallel} = 22.5$  Gauß. Daraus folgt eine isotrope Aufspaltung von  $\sim 12$  Gauß).

Weiterhin konnte man insbesondere beim Aminocarben-Komplex eine dunkelorange-bräunliche Färbung des Sublimationsgutes beobachten, die beim Erwärmen zunächst in einen orangen Farbton und dann in das Gelborange des ungekühlten Aminocarben-Komplexes zurückging. Jedoch konnte die dunkle Farbe jederzeit wiedererhalten werden, wenn man neue Substanz an den gekühlten Finger sublimierte. Durch Abkühlen des einmal erwärmten Sublimationsgutes hingegen ließ sich die dunkle Farbe nicht mehr erhalten.

Sowohl diese Farbvertiefung wie auch die erhaltenen ESR-Spektren deuten darauf hin, daß in den untersuchten Komplexen in der Tat eine Spaltung der Mn—Mn-Bindung unter Bildung der entsprechenden paramagnetischen Komplexe stattgefunden hat. Ein Vergleich der ESR-Spektren der  $(\text{CO})_9\text{Mn}_2$ Carben-Verbindungen mit dem des  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  machen die Annahme sehr wahrscheinlich, daß die beobachtete Resonanz von einem  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Radikal herrührt. Ein Hinweis darauf, daß bei der Sublimation der Carbenkomplexe gleichzeitig auch  $\text{Mn}(\text{CO})_4$ Carben-Radikale entstehen, fand sich im Auftreten zusätzlicher Absorptionen im Falle von  $(\text{CO})_9\text{Mn}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ . Weitere Versuche in dieser Richtung sowie eine genaue Auswertung der Spektren mit Hilfe eines Computerprogramms sind geplant.

ESR-Spektroskopische Untersuchungen an den reinen, unsublimierten Ausgangscarbenverbindungen des Mangans erbrachten demgegenüber keine Hinweise für das Vorhandensein von  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Radikalen.

b) *Spektren von  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$  und  $(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$*

In keiner der drei untersuchten Organorhenium-Verbindungen konnte unter sonst gleichen Versuchsbedingungen ein ESR-Signal erhalten werden. Die offensichtlich gesteigerte Stabilität der Rhenium-carbonyl-carben-Komplexe dürfte durch das Vorliegen einer festeren Metall-Metall-Bindung<sup>16)</sup> zu erklären sein.

Wir danken dem *Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung* für die Förderung dieser Untersuchungen, dem Direktor des Instituts für Radiochemie der Technischen Universität München, Herrn Professor Dr. *H. J. Born*, für die Überlassung von Laborräumen und die Unterstützung mit Institutsmitteln.

## Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältig gereinigtem Stickstoff und mit Stickstoff gesättigten, über  $\text{CaH}_2$  getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die zur Säulenchromatographie benutzten Absorptionsmittel ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Kieselgel) wurden bei  $150^\circ$  i. Hochvak. 7 Stdn. ausgeheizt und anschließend unter Stickstoff aufbewahrt. Für die Technetiumverbindungen fand Argon als Schutzgas Verwendung, da es wegen seiner höheren Dichte (bez. auf Luft 1.25) ein Arbeiten in den Gefäßen bei abgestelltem Gasstrom kurzfristig erlaubt. Auf diese Weise wird am einfachsten ein Verstreuen feinsten aktiver Partikel und damit eine Kontamination der Umgebung vermieden. Alle Schläufe und Hähne waren mit Teflondichtungen versehen.

<sup>16)</sup> *J. C. Hileman, D. K. Huggins und H. D. Kaesz, Inorg. Chem. 1, 933 (1962).*

1. [*Phenyl(methoxy)carben*]nonacarbonylditechnetium(0),  $(CO)_9Tc_2C(OCH_3)C_6H_5$  (**2ad**): Zu der farblosen Lösung von 478 mg (1 mMol) doppelt sublimiertem  $Tc_2(CO)_{10}$ <sup>6,17,18</sup>) in 50 ccm Diäthyläther läßt man unter Argon langsam 2 ccm (1 mMol) einer äther. 0.5 *m*  $LiC_6H_5$ -Lösung tropfen. Die sich orangegelb färbende Reaktionsmischung wird 2 Stdn. bei 30° gerührt. Nach Abziehen des Äthers (Minipumpe, Kühlfallen, Waschflaschen mit alkal. Peroxidlösung) hinterbleibt ein gelber öligler Rückstand, der in 10 ccm Wasser aufgenommen und sofort mit soviel  $[(CH_3)_3O]BF_4$  (etwa 150 mg) versetzt wird, bis die wäbr. Lösung pH 7 zeigt. Der gelb ausfallende Carbenkomplex wird alsbald mit 50 ccm Äther extrahiert. Nach Filtrieren durch eine mit frisch geglühtem  $Na_2SO_4$  beschickte G4-Fritte und Abziehen des Äthers wie zuvor verbleibt der Rohcarbenkomplex, verunreinigt mit etwas  $Tc_2(CO)_{10}$ . Die Abtrennung des Carbonsyls gelingt mit Hexan als Laufmittel in einer wassergekühlten, lichtgeschützten Säule (1 × 30 cm) an Silicagel (Silicagel Fa. E. Merck, Darmstadt, 0.05–0.20 mm, 15 Stdn. bei 160° ausgeheizt und  $N_2$ -gesättigt. Mit  $H_2O$  auf Aktivitätsstufe II eingestellt). Man erhält zwei Zonen: Einer schneller wandernden farblosen Zone von  $Tc_2(CO)_{10}$  (Wanderungsgeschwindigkeit mit dem Strahlungsmonitor zu verfolgen, IR-Spektrum: im  $\nu_{CO}$ -Bereich [n-Hexan] scharfe Banden bei 2065, 2017 und 1985/cm) folgt eine extrem langsam wandernde gelborangefarbene Zone mit dem Carbenkomplex. Ein sich letzterer unmittelbar anschließender dunkelbrauner „Schwanz“ läßt vermuten, daß der Komplex an der Säule z. T. zersetzt wird, wobei die entstehenden Folgeprodukte jedoch fest am Silicagel haften bleiben. Um Zersetzungen größeren Ausmaßes zu vermeiden, wird die zweite Zone mit einer Saugpipette der Säule entnommen und die erhaltene Suspension auf eine G4-Fritte überführt. Auf ihr wird dann der Komplex mit Äther aus dem Säulenmaterial herausgewaschen. Nach Abziehen des Äthers wird der Rückstand i. Hochvak. an den wassergekühlten Finger eines kombinierten Filtrations- und Sublimationsgefäßes sublimiert. Analysenreines **2ad** ist gelborangefarben. Schmp. 88° (Zers.). Ausb. 220 mg (ca. 41%, bez. auf  $Tc_2(CO)_{10}$ ).

$C_{17}H_8O_{10}Tc_2$  (570.0) Ber. C 35.90 H 1.40 Gef. C 36.61 H 1.36

2. [*Methyl(methoxy)carben*]nonacarbonylditechnetium(0),  $(CO)_9Tc_2C(OCH_3)CH_3$  (**2ac**): Analog zu 1. liefert die Umsetzung von  $Tc_2(CO)_{10}$  mit der stöchiometrischen Menge  $LiCH_3$  und anschließende Methylierung den gelben Carbenkomplex  $(CO)_9Tc_2C(OCH_3)CH_3$  (**2ac**) vom Schmp. 103°. Die Reaktionstemp. ist für diese Umsetzung im Unterschied zu 1. auf –10° zu halten. Bei Temp. über 0° konnte keine befriedigende Umsetzung mehr beobachtet werden. Ausb. 165 mg (32%, bez. auf 478 mg  $Tc_2(CO)_{10}$ ).

$C_{12}H_6O_{10}Tc_2$  (508.0) Ber. C 28.36 H 1.20 Gef. C 29.12 H 1.17

3. [*Methyl(methoxy)carben*]nonacarbonyldirhenium(0),  $(CO)_9Re_2C(OCH_3)CH_3$  (**2bc**): Zu der auf 30° erwärmten Lösung von 3.26 g (5 mMol) frisch sublimiertem  $Re_2(CO)_{10}$ <sup>19</sup>) in 350 ccm Diäthyläther läßt man langsam 10 ccm (5 mMol) einer äther. 0.5 *m*  $LiCH_3$ -Lösung tropfen. Die rasch orangegelb werdende Mischung wird 5 Stdn. bei 30° gerührt. Nach Abziehen des Äthers i. Wasserstrahlvak. hinterbleibt ein orangegelber Rückstand, der in 30 ccm Wasser aufgenommen und sofort mit 0.75 g (~5 mMol)  $[(CH_3)_3O]BF_4$  versetzt wird. Der dabei entstehende Carbenkomplex **2bc** wird mit 100 ccm Äther extrahiert. Nach Filtrieren durch eine mit frisch geglühtem  $Na_2SO_4$  beschickte G4-Fritte und Abziehen des Äthers i. Wasserstrahlvak. hinterbleibt der Rohcarbenkomplex, verunreinigt mit etwas  $Re_2(CO)_{10}$ . Durch Chromatographie an Sephadex<sup>20</sup>/Methanol auf der Säule (2 × 50 cm) gelingt es,

<sup>17</sup>) W. Hieber und C. Herget, *Angew. Chem.* **73**, 579 (1961).

<sup>18</sup>) J. C. Hileman, D. K. Huggins und H. D. Kaesz, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2953 (1961).

<sup>19</sup>) W. Hieber und A. Fuchs, *Z. anorg. allg. Chem.* **248**, 262 (1941).

<sup>20</sup>) Sephadex LH-20, Pharmacia (Schweden).



die Hauptmenge  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  abzutrennen. Die Feinreinigung des Carbenkomplexes erfolgt durch fraktionierte Sublimation zwischen 50 und 90° i. Hochvak. Analysenreines, farbloses **2bc** schmilzt bei 110°. Ausb. 1.9 g (ca. 56%, bez. auf  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Re}_2$  (682.5) Ber. C 21.12 H 0.88 O 23.43 Re 54.57  
 Gef. C 21.20 H 0.90 O 24.10 Re 54.00  
 Mol.-Gew. 682 (massenspektrometr.)

4. [*Phenyl(methoxy)carben*]nonacarbonyldirhenium(0),  $(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  (**2bd**): Analog zu 3. liefert die Umsetzung von  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  mit der stöchiometrischen Menge  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  und anschließende Methylierung nach chromatographischer Aufarbeitung den orangefarbenen Carbenkomplex **2bd** vom Schmp. 94°. Ausb. ca. 60%, bez. auf  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_{10}\text{Re}_2$  (744.6) Ber. C 27.42 H 1.08 O 21.50 Re 50.01  
 Gef. C 27.32 H 1.11 O 22.30 Re 50.20  
 Mol.-Gew. 745 (massenspektrometr.)

5. *Manganrheniumdecarbonyl*,  $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ : In 250 ccm n-Hexan werden 3.90 g (10 mMol)  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  und 1.63 g (2.5 mMol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  suspendiert und in einer Zwangsumlaufapparatur für photochemische Reaktionen<sup>21)</sup> mit einem Quarzbrenner (TQ 150, Fa. Hanau) 8 Stdn. lang bei Raumtemp. (Kühlung) bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. wird der gelbe Rückstand i. Hochvak. bei 50° sublimiert. Am wassergekühlten Finger scheiden sich 3.1 g gelbe Kristalle ab. Der aus einem grauen amorphen Pulver von Zersetzungsprodukten bestehende Sublimationsrückstand wird verworfen. Die Abtrennung des gebildeten  $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$  vom überschüss.  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  geschieht durch portionsweises Chromatographieren des Gemisches an einer 2 m langen wassergekühlten<sup>21)</sup>, lichtgeschützten Säule über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fa. Merck, Aktivitätsstufe I) mit Hexan. Die gesammelten Eluate der ersten gelbgrünen Zone ergeben nach Abziehen des Lösungsmittels 2.20 g  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , die der zweiten blaßgelben Zone 0.9 g  $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ . Der hellgelbe, analysenreine Komplex schmilzt bei ~130°. Ausb. 0.9 g (69%, bez. auf  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ).

$\text{C}_{10}\text{O}_{10}\text{MnRe}$  (521.0) Ber. C 23.04 O 30.69 Mn 10.54 Re 35.73  
 Gef. C 23.12 O 31.00 Mn 10.48 Re 35.45  
 Mol.-Gew. 521 (massenspektrometr.)

6. *ESR-Spektren*: Sämtliche Spektren wurden aufgenommen im X-Band auf einem ESR-Spektrometer E3 der Firma Varian.

Zur Darstellung und Vermessung der Radikale wurde ein Quarz-Schlenk-Rohr mit Quarzkühlfinger benutzt. Die Substanzprobe wurde i. Hochvak. bei 30° [ $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ] bzw. 60° (Carbenkomplexe) an den mit flüss. Stickstoff gekühlten Finger sublimiert, an dem sie sich in polykristalliner oder glasiger Form abschied. Das Schlenk-Rohr wurde dann sofort in den Resonator des ESR-Gerätes gebracht und die Substanz am Finger unter Aufrechterhaltung der Kühlung vermessen. Die Ausgangsverbindungen untersuchten wir sowohl als Reinstoffe in polykristalliner Form wie auch in verdünnten n-Hexanlösungen.

<sup>21)</sup> Normag, Otto Fritz GmbH, Hofheim a. Taunus.