

Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen, V¹⁾

Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen mit thermolabilen Mangan-Komplexen

Wolfgang Anton Herrmann

Chemisches Institut im Fachbereich Chemie-Pharmazie der Universität Regensburg,
D-8400 Regensburg 1, Universitätsstraße 31

Eingegangen am 12. August 1974

Aliphatische Diazoverbindungen reagieren mit den Mangan-THF-Komplexen **1** bzw. **2** zu Olefin-, Ketimin- oder Carben-Komplexen: Während 3-Diazo-2-butanon (**3b**) mit **2** unter intramolekularer Hydridverschiebung den Buten-2-on-Komplex **7** ergibt, bildet 3-Diazocampher (**3c**) bei Umsetzung mit **2** den 3-Iminocampher-Komplex **8**. Benzoylphenyldiazomethan (**3a**) sowie Diphenyldiazomethan (**9a**) und seine *p*-substituierten Derivate **9b–f** verhalten sich gegenüber **1** und **2** als Vorstufen für die stabilen Carben-Komplexe **4**, **10** und **11**, deren Spektren diskutiert werden. Der Diphenylcarben-Ligand in **11a** kann mit Triphenylphosphin, Kohlenmonoxid und Ammoniumcer(IV)-nitrat sowie durch Thermolyse abgespalten werden.

Complex Chemistry of Reactive Organic Compounds, V¹⁾

Reactions of Aliphatic Diazo Compounds with Thermolabile Manganese Complexes

Aliphatic diazo compounds react with the manganese-tetrahydrofurane complexes **1** and **2**, respectively, to yield olefine, ketimine or carbene complexes: 3-diazo-2-butanone (**3b**) reacts with **2** under intramolecular hydride transfer to give the buten-2-one complex **7**, while 3-diazocamphor (**3c**) leads to the 3-iminocamphor complex **8**. Benzoylphenyldiazomethane (**3a**), diphenyldiazomethane (**9a**), and its *p*-substituted derivatives **9b–f** are shown to be preliminary stages for the stable carbene complexes **4**, **10**, and **11**, the spectra of which are discussed. The diphenylcarbene ligand can be split off by triphenylphosphine, carbon monoxide, ammonium cerium(IV) nitrate, and by thermolysis.

Rüchardt und Schrauzer konnten am System Nickeltetracarbonyl/Diphenyldiazomethan erstmals schlüssig nachweisen, daß aus Diazoverbindungen intermediär erzeugte Carbene einer Komplexbildung grundsätzlich fähig sind, wengleich die Isolierung einer Koordinationsverbindung anhand dieses Beispiels nicht möglich war²⁾. Im Einklang damit stehen Ergebnisse aus dem Arbeitskreis um E. O. Fischer, wonach die Carben-Komplexe von Eisen und Nickel wesentlich thermolabiler sind als vergleichbare Verbindungen mit Zentralmetallen der 6. und 7. Gruppe des Periodensystems^{3,4)}. Inzwischen sind zwar verschiedenartige Synthesemethoden für stabile

¹⁾ 4. Mittel.: W. A. Herrmann, Angew. Chem., im Druck.

²⁾ Ch. Rüchardt und G. N. Schrauzer, Chem. Ber. **93**, 1840 (1960).

³⁾ E. O. Fischer, H.-J. Beck, C. G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller und F. Winkler, Chem. Ber. **105**, 162 (1972).

⁴⁾ E. O. Fischer, F. R. Kreißl, E. Winkler und C. G. Kreiter, Chem. Ber. **105**, 588 (1972).

Übergangsmetall-Carben-Komplexe bekannt^{5,6)}, doch die zahlreichen Versuche, sie unter Verwendung aliphatischer Diazoverbindungen direkt darzustellen, führten nicht zu allgemeiner Anwendbarkeit^{7,8)}. Zumeist war es selbst unter photolytischen Bedingungen nicht möglich, die Diazogruppe in Gegenwart metallorganischer Verbindungen abzuspalten, was dann oftmals zur Bildung mehrkerniger, kompliziert aufgebauter Komplexmoleküle führte⁹⁻¹²⁾. Geling die Freisetzung der reaktiven Carbene, so traten Insertionsreaktionen in polare Metall-Halogen-Bindungen in den Vordergrund¹²⁻¹⁵⁾.

Reaktionen mit aliphatischen Diazoketonen

1. Benzoylphenyldiazomethan

Setzt man (Cyclopentadienyl)- bzw. (Methylcyclopentadienyl)dicarbonyl(tetrahydrofuran)mangan (**1** bzw. **2**) mit überschüssigem Benzoylphenyldiazomethan („Azibenzil“, **3a**) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur mehrere Stunden um (Gl. 1a), so lassen sich nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des Rohprodukts luftstabile, smaragdgrüne Kristalle isolieren, die als Komplexe **4a** bzw. **4b** des Benzoylphenylcarbens charakterisiert werden konnten^{16,17)}.

Die Bildungsweise von (Cyclopentadienyl)- bzw. (Methylcyclopentadienyl)(benzoylphenylcarben)dicarbonylmangan (**4a** bzw. **4b**) ist um so überraschender, als die *Wolff*-Umlagerung der aliphatischen Diazoketone in der Regel so rasch verläuft, daß die als reaktive Zwischenstufen auftretenden Ketocarbene nur unter eng begrenzten Voraussetzungen abgefangen werden können^{18,19)}. Während z. B. photolytisch durch Stickstoffabspaltung aus *o*-Chinondiaziden erzeugte Carbene durch 1,3-dipolare Cycloadditionen vor intramolekularer Umordnung bewahrt werden können, sind direkte Abfangreaktionen von Benzoylphenylcarben nicht gelungen²⁰⁾.

Bemerkenswerterweise führt die Reaktion zwischen **3a** und den labilen Mangan-THF-Komplexen **1** bzw. **2** nicht zu Koordinationsverbindungen des Diphenylketens. Dies bedeutet, daß die *Wolff*-Umlagerung von **3a** nach ihrem geschwindigkeitsbe-

5) Übersichtsartikel: E. O. Fischer, *Pure Appl. Chem.* **30**, 353 (1972).

6) Übersichtsartikel: D. J. Cardin, B. Cetinkaya und M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **72**, 545 (1972).

7) Übersichtsartikel: M. F. Lappert und J. S. Poland, *Advan. Organomet. Chem.* **9**, 397 (1970).

8) P. Hong, N. Nishii, K. Sonogashira und N. Hagihara, *J. C. S. Chem. Commun.* **1972**, 993.

9) M. M. Bagga, P. E. Baikie, O. S. Mills und P. L. Pauson, *J. C. S. Chem. Commun.* **1967**, 1106.

10) J. Cooke, W. R. Cullen, M. Green und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1872.

11) S. Otsuka, A. Nakamura, T. Koyama und Y. Tatsuno, *J. C. S. Chem. Commun.* **1972**, 1105.

12) F. G. A. Stone, *Pure Appl. Chem.* **30**, 551 (1972).

13) K. Matsumoto, Y. Odaira und S. Tsutsumi, *J. C. S. Chem. Commun.* **1968**, 832.

14) J. A. Smith, J. Clemens, M. Green und F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **17**, P 23 (1969).

15) D. J. Cardin, B. Cetinkaya und M. F. Lappert, *J. C. S. Dalton* **1973**, 514.

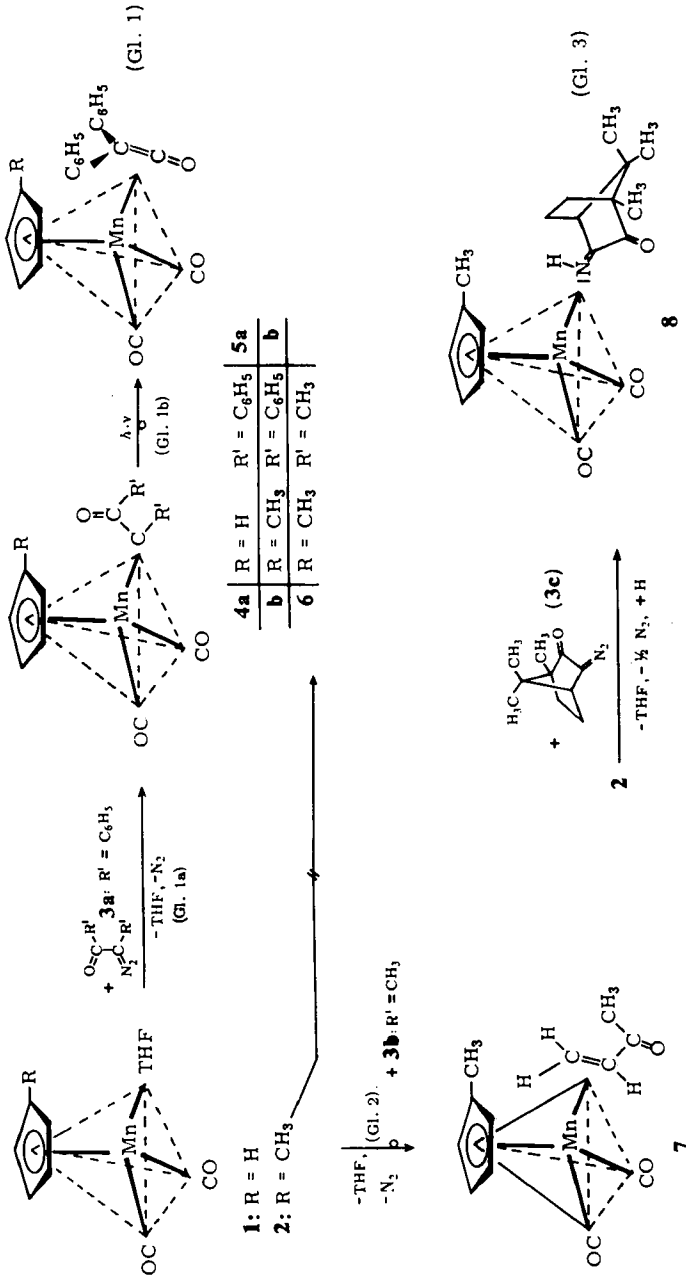
16) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **86**, 556 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 599 (1974).

17) Vortrag: W. A. Herrmann, Chemiedozententagung, Stuttgart 1974.

18) Übersichtsartikel: R. Huisgen, *Angew. Chem.* **67**, 439 (1955).

19) V. Franzen, *Chem.-Ztg.* **81**, 359 (1957).

20) R. Huisgen, H. König, G. Binsch und H. J. Sturm, *Angew. Chem.* **73**, 368 (1961).



stimmenden Schritt der Stickstoffeliminierung quantitativ gestoppt wird. Das im Übergangsmetall-Komplex gewissermaßen konservierte Ketocarbon kann allerdings nachträglich der intramolekularen Umlagerung zugeführt werden: Einstrahlung von ultraviolettem Licht ergibt in THF-Lösung die zu **4a** bzw. **4b** strukturisomeren

π -Diphenylketen-Komplexe **5a** bzw. **5b**^{17, 21)}. Die nach Gl. (1b) erzielbaren Ausbeuten an **5a** bzw. **5b** sind gering (3–5%), da die Keten-Komplexe ihrerseits lichtempfindlich sind und sich unter den vorherrschenden Versuchsbedingungen größtenteils irreversibel zersetzen.

2. 3-Diazo-2-butanon

Der Ersatz der beiden Phenylgruppen in **3a** durch Methylreste führt zu einer starken Verlangsamung der *Wolff*-Umlagerung²²⁾. Aus dieser Sicht sollte man erwarten, daß sich 3-Diazo-2-butanon (**3b**) für die Darstellung analoger Carben-Komplexe noch besser eignet als **3a**. Die Umsetzung von **3b** mit Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)mangan (**2**) verläuft zwar unter langsamer Stickstoffentwicklung, liefert aber nicht den ursprünglich erwarteten Acetylmethylcarben-Komplex **6**, sondern vielmehr die Koordinationsverbindung **7**, in der 3-Buten-2-on (Methylvinylketon) über seine olefinische Doppelbindung an das Zentralmetall gebunden ist (Gl. 2).

Die Bildung des α, β -ungesättigten Ketons ist als Hydrid-Wanderung in dem aus **3b** intermediär entstandenen Carben zu verstehen. Isomerisierungen dieser Art beobachtet man allgemein bei α -Diazoketonen, die in Nachbarstellung zu dem die Diazogruppe tragenden Kohlenstoffatom noch eine CH-Gruppe enthalten²³⁾.

Die Konstitution von **7** wurde analytisch sowie spektroskopisch ermittelt: Das IR-Spektrum (n-Hexan) weist im Frequenzbereich terminaler, metallgebundener Carbonylgruppen zwei intensive Valenzschwingungsbanden bei 1980 und 1920 cm^{-1} auf, was Monosubstitution von $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ hinreichend belegt. Die Ketogruppe des Liganden ruft eine schwache Absorption bei 1678 cm^{-1} hervor. — Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]$ Aceton; int.-TMS) fallen die Resonanzen der an den Cyclopentadienylring gebundenen Protonen in ein scharfes Signal bei $\tau = 5.37$ ppm zusammen. Die Protonen der ringgebundenen Methylgruppe absorbieren bei $\tau = 8.05$ ppm, die der Methylgruppe des Olefin-Liganden bei $\tau = 7.95$ ppm. Die Signale der Olefin-Protonen ergeben Multipletts zwischen $\tau = 6.97$ – 7.78 ppm. — Auch das Massenspektrum bestätigt die Formel **7** (Tab. 1).

Tab. 1. Massenspektrum des Olefin-Komplexes **7**^{a)}

<i>m/e</i>	Zuordnung
260	$[\text{M}]^+$
232	$[\text{M} - \text{CO}]^+$
204	$[\text{M} - 2\text{CO}]^+$
134 ^{b)}	$[\text{M} - 2\text{CO} - \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3]^+$ $\equiv [\text{Mn}-\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3]^+$
79 ^{b)}	$[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3]^+$
55	Mn^+

a) $P = 70$ eV; Direkteinl. bei Raumtemp.; $T_0 = 50^\circ\text{C}$.

b) Übergang durch metastabilen Peak gesichert.

21) *W. A. Herrmann*, *Angew. Chem.* **86**, 345 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 335 (1974).

22) *F. M. Dean* und *A. Robertson*, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1674.

23) *V. Franzen*, *Liebigs Ann. Chem.* **602**, 199 (1957).

3. 3-Diazocampher

Ein hinsichtlich intramolekularer Umlagerungsreaktionen interessantes α -Diazoketon ist 3-Diazocampher (**3c**). Während Thermolyse unter C—H-Insertion zur Bildung von Pericyclocamphanon führt²⁴), findet unter photolytischen Bedingungen Ringverengung statt²⁵). Aus der Reaktion von **3c** mit Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)-(tetrahydrofuran)mangan (**2**) isoliert man eine in Lösung extrem luftempfindliche, blauviolette Verbindung, die bei -95°C aus Pentan kristallisiert. Einen ersten Hinweis darauf, daß es sich wiederum nicht um einen Carben-Komplex handelt, erbrachte das IR-Spektrum, das im Bereich der N—H-Valenzschwingungen eine scharfe Absorption bei 3200 cm^{-1} (KBr) aufweist. Die beiden nahezu intensitätsgleichen νCO -Frequenzen sind im Vergleich zu denen der Carben-Komplexe **4a** bzw. **4b** stark nach niedrigen Wellenzahlen verschoben; ihre Lage bei 1935 und 1860 cm^{-1} (KBr) spricht für die Koordination eines guten σ -Donor-Liganden an das Zentralmetall. Im Einklang mit früheren Befunden²⁶) und aufgrund der Elementaranalyse muß die nach Gl. (3) entstandene neue Verbindung **8** als Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)-(2-oxobornan-3-ylidenamin)mangan formuliert werden.

Eine unabhängige Bestätigung liefert das Massenspektrum von **8**, das neben dem Molekülpeak alle charakteristischen Fragmente aufweist (Tab. 2). Für die Aufnahme eines sauber interpretierbaren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums reichte die geringe Substanzmenge nicht aus.

Tab. 2. Charakteristische Peaks im Massenspektrum von **8**^{a)}

<i>m/e</i>	Zuordnung
355	$[\text{M}]^+$
327	$[\text{M} - \text{CO}]^+$
299	$[\text{M} - 2\text{CO}]^+$
256	$[\text{M} - 2\text{CO} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$
220	$[\text{Mn} - (3\text{-iminocampher})]^+$
134	$[\text{Mn} - \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3]^+$
79	$[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3]^+$
55	Mn^+

a) $P = 70\text{ eV}$; Direkteinl. bei 100°C ; $T_0 = 80^{\circ}\text{C}$.

Reaktionen mit Diphenyldiazomethan-Derivaten

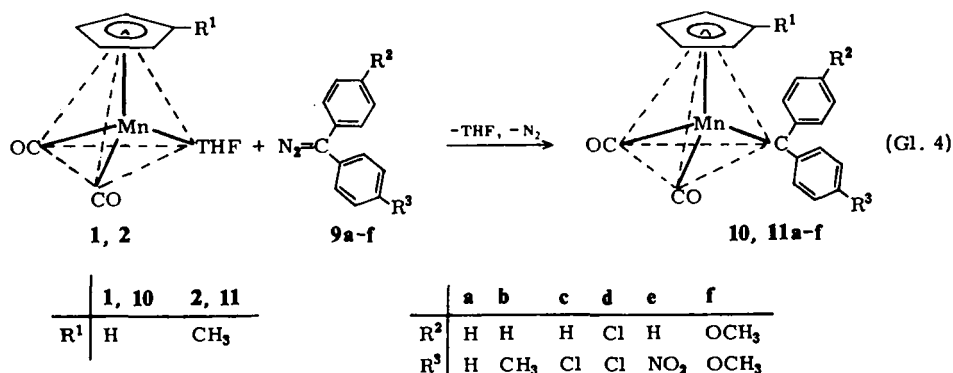
Nachdem sich Diphenyldiazomethan (**9a**) als geeignete Ausgangsverbindung zur Darstellung stabiler Übergangsmetall-Carben-Komplexe erwiesen hatte¹⁷), mußte nun der Einfluß induktiv sowie mesomer wirksamer Substituenten in **9a** auf das Reaktionsgeschehen überprüft werden. Dies erschien um so wichtiger, als sich neben der metallorganischen Komponente auch die Konstitution der Diazoverbindung auf die Art der Reaktionsprodukte auswirkt^{2, 17, 26}).

²⁴) J. Bredt und W. Holz, J. Prakt. Chem. [2] **95**, 133 (1917).

²⁵) L. Horner und E. Spietschka, Chem. Ber. **88**, 934 (1955).

²⁶) W. A. Herrmann, Chem. Ber. **107**, 2899 (1974).

Die Mangan-THF-Komplexe **1** bzw. **2** reagieren mit Diphenyldiazomethan (**9a**) und seinen *p*-substituierten Derivaten **9b–f** bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran-Lösung unter langsamer Stickstoffentwicklung, die meist nach 24 h beendet ist (Gl. 4). Aus den Rohprodukten isoliert man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung die Carben-Komplexe **10** bzw. **11**, die bei Tieftemperatur-Kristallisation in Form luftstabiler, metallisch glänzender, grüner Kristalle anfallen.



Als Nebenprodukte isoliert man in allen untersuchten Fällen die entsprechenden symmetrischen Azine, deren Bildung als Angriff eines intermediär freigesetzten Carben-Fragments auf unveränderte Diazoverbindung erklärt wird²⁷⁾. Um das intermediär auftretende Carben an einer schnellen Weiterreaktion zu organischen Folgeprodukten zu hindern, nutzten wir den Befund, daß Schwermetalle die reaktiven Carbene stabilisieren²⁸⁾. Der Zusatz von Kupferpulver bewirkt tatsächlich eine beträchtliche Ausbeutesteigerung für die Verbindungen **10** bzw. **11** (Tab. 7). An diesem Effekt ist auch eine Katalysatorfunktion beteiligt: Kupfer induziert die Stickstoffeliminierung aus den Diazo-Komponenten²⁸⁾, was Verkürzung der effektiven Reaktionszeit bedeutet. Die eingesetzten Mangan-THF-Komplexe **1** bzw. **2** sind nämlich thermisch nicht sonderlich stabil, sondern zersetzen sich irreversibel, wenn ihnen nach ihrer Bildung nicht alsbald geeignete Reaktionspartner zugeführt werden²⁹⁾.

Die analytischen Daten der neuen Verbindungen **10** bzw. **11** sind in Tab. 6, die Schmelzpunkte und Ausbeuten in Tab. 7 zusammengestellt.

Infrarot-Spektren

Da die CO-Valenzschwingungen in Metallkomplexen besonders empfindlich auf die Veränderung der Ladungsdichte am Zentralmetall ansprechen, eignen sich die ν CO-Frequenzen sowie die Valenzkraftkonstanten *k* gut zur Abschätzung der durch neue Liganden im Vergleich zum Bezugsliganden Kohlenmonoxid hervorgerufenen Veränderungen im Komplex³⁰⁾. Tab. 3 enthält die ν CO-Frequenzen, die unkorrigierten

27) B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall, in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 612, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

28) Ch. Grundmann, Liebigs Ann. Chem. **536**, 29 (1938).

29) M. Herberhold, Metal- π -Complexes, Bd. 2, S. 35, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, New York, London 1972.

30) M. Herberhold und Ch. R. Jablonski, Chem. Ber. **102**, 778 (1969).

Valenzkraftkonstanten $k^{31)}$ und die CO/CO-Wechselwirkungskonstanten $k_i^{31)}$ von **10** bzw. **11** sowie der unsubstituierten Carbonyle $C_5H_5Mn(CO)_3$ (**12**)³²⁾ und $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ (**13**)³²⁾. Während der schwache +I-Effekt einer *p*-CH₃-Gruppe in **10b** und **11b** keinen Einfluß auf die ν CO-Frequenzen hat, setzt sich der von den *p*-Cl- und *p*-NO₂-Substituenten verursachte Elektronenabzug vom Carben-Kohlenstoffatom auch auf das Zentralmetall fort und führt zur Erhöhung der ν CO-Frequenzen sowie der zugehörigen Valenzkraftkonstanten k von **10d**, **e** bzw. **11c**–**e**. Dagegen bleiben die k_i -Werte³¹⁾ nahezu unverändert. Die Einführung von *p*-OCH₃-Gruppen in die Phenylreste zieht als Folge der erhöhten Elektronendichte am Mangan eine deutliche niederfrequente Verschiebung der ν CO-Frequenzen in **11f** nach sich; gleichzeitig werden die C≡O-Bindungen geschwächt. Wie ein Vergleich von **10** mit **12** und von **11** mit **13** ergibt, sind die Carben-Liganden insgesamt bessere σ -Donatoren und schlechtere π -Akzeptoren als Kohlenmonoxid.

Tab. 3. ν CO-Frequenzen [cm^{-1}] und Kraftkonstanten k sowie k_i [mdyn/Å] der Komplexe **10a**, **b**, **d**, **e**, **11a**–**f**, **12** und **13**^{a)}

Verbindung	ν CO-Frequenzen		Kraftkonstanten	
	(A ₁)	(B ₁)	k	k_i
10a	1977	1919	15.33	0.45
10b	1976	1920	15.36	0.47
10d	1985	1927	15.46	0.46
10e	1988	1930	15.50	0.46
11a	1976	1915	15.29	0.48
11b	1975	1915	15.28	0.47
11c	1978	1918	15.33	0.47
11d	1981	1921	15.38	0.48
11e	1986	1927	15.47	0.47
11f	1968	1909	15.18	0.46
12 ³²⁾	2035 ^{b)}	1953 (E) ^{b)}	15.84	0.44
13 ³²⁾	2030 ^{b)}	1946 (E) ^{b)}	15.74	0.45

^{a)} In *n*-Hexan-Lösung; alle ν CO-Frequenzen sind sehr stark.

^{b)} In Cyclohexan-Lösung.

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten (Tab. 4) machen die gleichen Zusammenhänge wie die IR-Spektren sichtbar: Da mit abnehmender Elektronendichte am Zentralmetall die abschirmende Wirkung des Manganatoms auf die C₅H₅-Protonen ebenfalls abnimmt, verschiebt sich deren Absorptionssignal nach tieferem Feld, wenn der Carben-Ligand elektronenziehende Substituenten trägt. Aus dem gleichen Grund beobachtet man eine entsprechende Verschiebung der C₅H₄-Signale der Komplexe **11c**–**e**, während die elektronenspendenden *p*-OCH₃-Gruppen in **11f** zu einer Hochfeldverschiebung führen.

³¹⁾ F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

³²⁾ R. D. Fischer, Chem. Ber. **93**, 165 (1960).

³³⁾ R. S. Nyholm, S. S. Sandhu und M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc. A **1963**, 5916.

Tab. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Parameter [ppm] der Komplexe **10a**, **b**, **d**, **e**, **11a–f**, **12** und **13**^{a)}

Verbindung	$\tau_{\text{C}_5\text{H}_5}$	$\tau_{\text{C}_5\text{H}_4}$	$\tau_{\text{CH}_3-\text{C}_5\text{H}_4}$	τ_{CH_3} (Ligand)	τ Phenyl
10a	15.12 (5)	—	—	—	m2.7–3.2 (10)
10b	15.06 (5)	—	—	17.70 (3)	m2.7–3.3 (9)
10d	15.00 (5)	—	—	—	m2.85 ^{b)} (8)
10e	14.97 (5)	—	—	—	m2.6–3.1 (7) und m1.87 ^{b)} (2)
12	15.04 (5)	—	—	—	—
11a	—	15.25 (4)	18.18 (3)	—	m2.6–3.2 (10)
11b	—	15.23 (4)	18.20 (3)	17.74 (3)	m2.6–3.5 (9)
11c	—	15.20 (4)	18.20 (3)	—	m2.90 ^{b)} (9)
11d	—	15.15 (4)	18.15 (3)	—	m2.85 ^{b)} (8)
11e	—	15.10 (4)	18.10 (3)	—	m2.6–3.1 (7) und m1.85 ^{b)} (2)
11f	—	15.27 (4)	18.18 (3)	16.18 (6)	m3.08 ^{b)} (8)
13	—	15.27 (4)	18.05 (3)	—	—

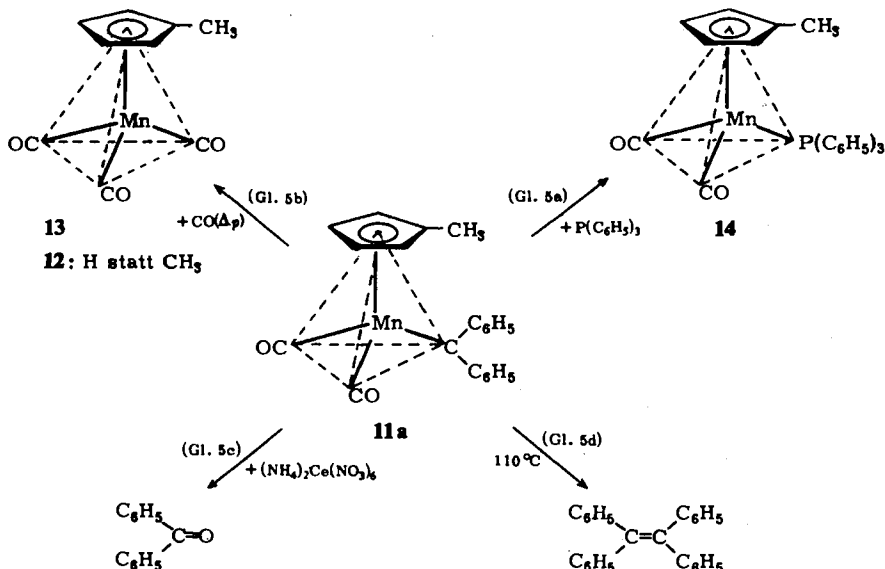
^{a)} In $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ gg. int. TMS. Hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten: Multiplizitäten; Ziffern in Klammern: relative Intensitäten.

^{b)} Zentrum eines Multipletts (m).

Abspaltung des Carben-Liganden

Am Beispiel **11a** führten wir einige Reaktionen durch, in denen die Bindung zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom und dem Zentralmetall aufgespalten wird:

1. Triphenylphosphin wird in siedendem n-Heptan gegen den Carben-Liganden unter Bildung von Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)(triphenylphosphin)mangan (**14**)³³⁾ ausgetauscht (Gl. 5a).



2. Kohlenmonoxid vermag weder photolytisch bei Atmosphärendruck noch unter thermischen Hochdruckbedingungen das Diphenylcarben zum (komplexgebundenen) Diphenylketen zu carbonylieren. Während Photolyse Zersetzung bewirkt, erhält man in einer Druckreaktion lediglich Tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan (13) (Gl. 5b).

3. Mit Ammoniumcer(IV)-nitrat tritt eine für Carben-Komplexe typische Reaktion ein³⁴): Der organische Ligand wird vom Zentralmetall unter Bildung von Benzophenon oxidativ abgelöst (Gl. 5c).

4. Thermolyse von 11a bei 110°C führt zur Abspaltung und Dimerisierung des Carben-Liganden (Gl. 5d). Tetraphenyläthylen wurde unter denselben Bedingungen auch aus Pentacarbonyl(diphenylcarben)wolfram erhalten³⁵).

Herrn Prof. Dr. H. Brunner sei für die Unterstützung dieser Arbeit herzlich gedankt, Herrn Dr. K. K. Mayer für die Aufnahme der Massenspektren.

Experimenteller Teil

(unter Mitarbeit von Ernst Bayer)

Alle Arbeiten wurden in Schutzgasatmosphäre (N₂) und unter Verwendung absolut wasserfreier sowie stickstoffgesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Die Mangan-THF-Komplexe 1 bzw. 2 wurden in Form ihrer THF-Lösungen aus Tricarbonylcyclopentadienylmangan³⁶) bzw. Tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan³⁷) nach l. c.³⁸) dargestellt. Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: IR: Perkin-Elmer-Infrarotgitterspektrometer Modell 325; ¹H-NMR: Varian-T-60-Spektrometer (Betriebstemp. ca. 33°C); Massenspektren: Varian MAT CH 5.

1. (Cyclopentadienyl)- bzw. (Methylcyclopentadienyl)(benzoylphenylcarben)dicarbonylmangan (4a bzw. 4b): Zu einer aus 1.02 g (5 mmol) C₅H₅Mn(CO)₃ bzw. 1.09 g (5 mmol) CH₃C₅H₄Mn(CO)₃ dargestellten Lösung von 1 bzw. 2 werden unter magnetischem Rühren 8 ml (8 mmol) einer 1 M Lösung von Benzoylphenyldiazomethan (3a)³⁹) in Benzol getropft. Das Gemisch wird 48 h bei Raumtemp. gerührt und dann i. Wasserstrahlvak. eingengt. Den öligen, braunschwarzen Rückstand entgast man unter Zusatz von 10 g Kieselgel⁴⁰) 5 h i. Hochvak., nimmt ihn dann in 15 ml Benzol auf und filtriert über eine G-4-Fritte. Das auf 5 ml eingengte Filtrat wird anschließend an einer mit Kieselgel⁴⁰) /Benzol gefüllten Säule (45 × 2.5 cm) chromatographiert. Mit Benzol wird als erste, hellgelbe Zone ein Gemisch aus C₅H₅Mn(CO)₃ bzw. CH₃C₅H₄Mn(CO)₃ und Diphenylketen eluiert. Nach einer kurzen, blauen Zwischenzone, die eine bisher nicht charakterisierte, extrem luftempfindliche Substanz enthält, wandert 4a bzw. 4b als braune Zone. Nachdem man das Eluat i. Wasserstrahlvak. eingengt hat, wird das zurückbleibende zähe Öl i. Hochvak. getrocknet und sodann in möglichst wenig n-Pentan/Äther (3:1) aufgenommen. Bei allmählichem Abkühlen auf

³⁴) C. P. Casey, R. A. Boggs und R. C. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 8947 (1972).

³⁵) C. P. Casey und T. J. Burkhardt, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 5833 (1973).

³⁶) E. O. Fischer und R. Jira, Z. Naturforsch. **9B**, 618 (1954).

³⁷) Präparat der Fa. Pressure Chemicals, Pittsburgh (USA).

³⁸) E. O. Fischer und M. Herberhold, Photochemische Substitutionsreaktionen an Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl, in: Essays in Coordination Chemistry, Exper. Supp. IX, S. 259, Birkhäuser Verlag, Basel 1964.

³⁹) H. Staudinger, Ber. Deut. Chem. Ges. **49**, 1911 (1916).

⁴⁰) Kieselgel 60 (0.063–0.200 mm) der Fa. E. Merck, Darmstadt; 10 h bei 150°C ausgeheizt und anschließend N₂-gesättigt.

–50°C kristallisieren **4a** bzw. **4b** in grünen Nadeln bzw. rautenförmigen Tafeln. **4a**: Ausb. 907 mg (49%); Schmp. 102°C. **4b**: Ausb. 710 mg (37%); Zers.-P. 90.5°C.

4a: $C_{21}H_{15}MnO_3$ (370.3) Ber. C 68.12 H 4.08 Mn 14.84
Gef. C 68.20 H 4.14 Mn 15.02
Mol.-Masse 365 (osmometr. in Benzol)

4b: $C_{22}H_{17}MnO_3$ (384.3) Ber. C 68.76 H 4.46 Mn 14.30 O 12.49
Gef. C 68.93 H 4.48 Mn 14.77 O 11.82
Mol.-Masse 369 (osmometr. in $CHCl_3$)

2. *Photochemische Umlagerung der Carben-Komplexe 4a bzw. 4b*: 370 mg (1 mmol) **4a** bzw. 384 mg (1 mmol) **4b** in 50 ml Tetrahydrofuran werden unter magnetischem Rühren in einer Tauchlampenapparatur mit Innenkühlung⁴¹⁾ (10°C) 30 min bestrahlt. Arbeitet man das nach Abziehen des Lösungsmittels anfallende Rohprodukt nach der in l. c.²¹⁾ gegebenen Vorschrift auf, so erhält man 18.5 mg (5%) **5a** bzw. 11.5 mg (3%) **5b**, identifiziert durch Vergleich mit authent. Proben.

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(diphenylketen)mangan (5a): Zers.-P. 90–91°C (Lit.²¹⁾: 90°C). – IR (n-Hexan): ν_{CO} 2000, 1946 und 1787 cm^{-1} (Lit.²¹⁾: 1999, 1946 und 1787 cm^{-1}).

$C_{21}H_{15}MnO_3$ (370.3) Ber. C 68.12 H 4.08 Gef. C 68.22 H 4.06

Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)(diphenylketen)mangan (5b): Zers.-P. 92°C (Lit.²¹⁾: 93°C). – IR (n-Hexan): ν_{CO} 1996, 1944 und 1751 cm^{-1} (Lit.²¹⁾: 1996, 1943 und 1750 cm^{-1}).

$C_{22}H_{17}MnO_3$ (384.3) Ber. C 68.76 H 4.46 Gef. C 68.43 H 4.26

3. *(3–4- η -3-Buten-2-on)dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan (7)*: Eine aus 1.09 g (5 mmol) Tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan dargestellte Lösung von **2** wird mit 1.5 ml 3-Diazo-2-butanon (**3b**)⁴²⁾ versetzt. Die Mischung rührt man 24 h bei Raumtemp., engt i. Wasserstrahlvak. ein und chromatographiert den öligen Rückstand an einer mit Kieselgel⁴⁰⁾/Benzol beschickten, wassergekühlten Säule (45 × 2.5 cm). Die mit Benzol laufende Zone enthält $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$. **7** wird mit Äther eluiert und durch nochmalige Chromatographie an Aluminiumoxid⁴³⁾ (2 m × 1.6 cm) mit Äther/THF (1:1) als Laufmittel nachgereinigt (Säulentemp. –10°C). Nach Umkristallisation aus Äther/Pentan bei –80°C ist **7** analysenrein. Schmp. 36–37°C. Ausb. 403 mg (31%).

$C_{12}H_{13}MnO_3$ (260.2) Ber. C 55.40 H 5.04
Gef. C 55.46 H 4.96 Mol.-Masse 266 (osmometr. in $CHCl_3$)

4. *Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)(2-oxobornan-3-ylidenamin)mangan bzw. Dicarbonyl(3-iminocampher-N)(methylcyclopentadienyl)mangan (8)*: Eine aus 2.18 g (10 mmol) $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ dargestellte Lösung von **2** wird mit 2.00 g (11.2 mmol) 3-Diazocampher (**3c**)⁴⁴⁾ und 5 mg Kupferpulver versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. entfernt. Das zurückbleibende zähe Öl verrührt man mit 20 ml Benzol, filtriert (G-4-Fritte) und chromatographiert das Filtrat an Kieselgel⁴⁰⁾/Benzol (wassergekühlte Säule; 80 × 2.5 cm). Als erste, gelbe Zone eluiert man wenig $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$. **8** wandert sehr langsam als blauviolette, zweite Zone, die aufgefangen und i. Wasserstrahlvak. eingengt wird. Bei Kristallisation aus n-Pentan bei –80°C erhält

⁴¹⁾ Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150 der Quarzlampengesellschaft mbH Hanau.

⁴²⁾ O. Diels und K. Pflaumer, Ber. Deut. Chem. Ges. **43**, 223 (1915).

⁴³⁾ Aluminiumoxid neutral der Fa. M. Woelm, Eschwege; 5 h bei 100°C i. Hochvak. ausgeheizt und anschließend N_2 -gesättigt.

⁴⁴⁾ A. Marquet, M. Dvolaitzky und D. Arigoni, Bull. Soc. Chim. France [5] **1966**, 2956.

Tab. 5. Experimentaldaten zur Darstellung der Carben-Komplexe 10 bzw. 11

-diazomethan	Lit.	Chromatographie-Bedingungen			Elutionsmittel	Kristallisation aus
		Säulenabmessung $l =$	$\varnothing =$	Stat. Phase		
Diphenyl- (9a)	45)	90 cm	1.6 cm	Al ₂ O ₃ ⁴³⁾	n-Hexan/Benzol (1:1)	n-Pentan/Äther (1:5)
(<i>p</i> -Methylphenyl)phenyl- (9b)	46)	55 cm	2.0 cm	Al ₂ O ₃ ⁴³⁾	Benzol	n-Hexan
(<i>p</i> -Chlorphenyl)phenyl- (9c)	47)	90 cm	1.6 cm	Kieselgel ⁴⁰⁾	n-Hexan/Benzol (1:2)	n-Pentan/Äther (1:1)
Bis(<i>p</i> -chlorphenyl)- (9d)	48)	55 cm	2.0 cm	Al ₂ O ₃ ⁴³⁾	Benzol	n-Pentan/Äther (3:1)
(<i>p</i> -Nitrophenyl)phenyl- (9e)	49)	90 cm	1.6 cm	Kieselgel ⁴⁰⁾	n-Hexan/Benzol (1:3)	n-Pentan/Äther (3:1)
Bis(<i>p</i> -methoxyphenyl)- (9f)	50)	90 cm	1.6 cm	Kieselgel ⁴⁰⁾	Benzol	n-Pentan/Äther (1:1)

Tab. 6. Analytische Daten der Carben-Komplexe 10a, b, d, e und 11a-f

Carben-Komplex	Summenformel	Mol.-Masse	C	H	Analysenwerte
<i>Dicarbonylcyclopentadienyl-</i> (diphenylcarben)mangan	10a $C_{20}H_{12}MnO_2$	Ber. 342.3 Gef. 350a)	70.18 70.19	4.42 4.34	Mn 16.05 Mn 16.39
-[(<i>p</i> -methylphenyl)phenyl- carben]mangan	10b $C_{21}H_{17}MnO_2$	Ber. 356.3 Gef. 347a)	70.79 71.00	4.81 4.84	
-[bis(<i>p</i> -chlorphenyl)carben]mangan	10d $C_{20}H_{13}Cl_2MnO_2$	Ber. 411.2 Gef. 411b)	58.42 58.58	3.19 3.31	
-[(<i>p</i> -nitrophenyl)phenylcarben]- mangan	10e $C_{20}H_{14}MnNO_4$	Ber. 387.3 Gef. 387b)	62.03 62.14	3.64 3.64	N 3.62 N 3.77
<i>Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)-</i> (diphenylcarben)mangan	11a $C_{21}H_{17}MnO_2$	Ber. 356.3 Gef. 351a)	70.79 70.71	4.81 4.68	Mn 15.42 O 8.98 Mn 15.73 O 8.83
-[(<i>p</i> -methylphenyl)phenylcarben]- mangan	11b $C_{22}H_{19}MnO_2$	Ber. 370.3 Gef. 368a)	71.35 71.19	5.17 5.18	
-[(<i>p</i> -chlorphenyl)phenylcarben]- mangan	11c $C_{21}H_{16}ClMnO_2$	Ber. 390.8 Gef. 390b)	64.55 64.63	4.13 4.15	
-[bis(<i>p</i> -chlorphenyl)carben]- mangan	11d $C_{21}H_{15}Cl_2MnO_2$	Ber. 425.2 Gef. 426b)	59.32 59.13	3.56 3.63	
-[(<i>p</i> -nitrophenyl)phenylcarben]- mangan	11e $C_{21}H_{16}MnNO_4$	Ber. 401.3 Gef. 382a)	62.85 63.03	4.02 4.22	N 3.49 N 3.57
-[bis(<i>p</i> -methoxyphenyl)carben]- mangan	11f $C_{23}H_{21}MnO_4$	Ber. 416.4 Gef. 416b)	66.35 66.53	5.08 5.20	

a) Osmometrisch in Benzol.

b) Massenspektroskopisch.

man **8** in luftempfindlichen tiefblauen Kristallen, die nach Trocknung i. Hochvak. analysenrein sind. Zers. 95–100°C. Ausb. 248 mg (7%).

$C_{18}H_{21}MnNO_3$ (355.3) Ber. C 60.85 H 6.24 N 3.94

Geft. C 61.02 H 6.10 N 4.00 Mol.-Masse 355 (MS)

5. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Carben-Komplexe 10 bzw. 11:* Zu einer mit 15 mg Kupferpulver versetzten Lösung von **1** bzw. **2** (dargestellt aus 5 mmol $C_5H_5Mn(CO)_3$ bzw. $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$) tropft man eine Lösung von 10 mmol der entsprechenden Diazoverbindung (dargestellt nach l. c.^{45–50}, vgl. Tab. 5) in 25 ml THF. Nach 20–25stdg. Rühren bei Raumtemp. engt man i. Wasserstrahlvak. ein, verrührt das Rohprodukt mit 20 ml Benzol und filtriert über eine mit Filterwatte beschickte G-4-Fritte. Das Filtrat wird wiederum eingengt und anschließend unter den in Tab. 5 angegebenen Bedingungen chromatographiert. Dabei läuft unumgesetztes $C_5H_5Mn(CO)_3$ bzw. $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ als gelbe Zone der grün bis braun gefärbten Zone des Carben-Komplexes **10** bzw. **11** voraus. Nach Einengen des Eluats i. Wasserstrahlvak. wird durch langsames Abkühlen auf –80°C umkristallisiert (s. Tab. 6).

Tab. 7. Schmelzpunkte und Ausbeuten der Carben-Komplexe **10a**, **b**, **d**, **e** und **11a–f**

Verbindung	Schmp. (°C) ^{a)}	% Ausbeute (bez. auf 1 bzw. 2)	
		ohne Katalysator ^{b)}	mit
10a	91–92	51	82
10b	88	54	72
10d	106–107 (Zers.-P.)	48	69
10e	ab 110 (Zers.)	46	81
11a	42–43	48	61
11b	≈ –36	38	52
11c	78	54	68
11d	103 (Zers.-P.)	59	85
11e	126–127 (Zers.-P.)	49	88
11f	68–70	64	82

a) Im abgeschmolzenen Röhrchen.

b) 3 mg Kupferpulver/mmol **1** bzw. **2**.

6. Reaktionen von Dicarbonyl(diphenylcarben)(methylcyclopentadienyl)mangan (**11a**)

a) *Mit Triphenylphosphin:* 356 mg (1 mmol) **11a** und 524 mg (2 mmol) $P(C_6H_5)_3$ werden in 30 ml n-Heptan 10 h unter Rückfluß gekocht. Der vom Lösungsmittel befreite Rückstand wird sodann an Kieselgel⁴⁰⁾/Benzol chromatographiert (55 × 1.6 cm), wobei **14** als gelbe Zone langsam wandert. Nach Einengen des Eluats i. Wasserstrahlvak. erhält man 208 mg (46%) **14**. Schmp. 118–120°C (Lit.³³⁾; 119–120°C). -- IR (n-Hexan): ν_{CO} 1938 und 1875 cm^{-1} (Lit.³³⁾ ($CHCl_3$): 1934 und 1862 cm^{-1}).

b) *Mit Kohlenmonoxid:* Eine Lösung von 712 mg (2 mmol) **11a** in 30 ml THF wird in einem 300-ml-Autoklaven unter Kohlenmonoxid-Druck gesetzt (130 at). Nachdem man das System unter Rühren 30 h auf 70°C (Innentemp.) gehalten hat, engt man den Autoklaveninhalt i.

45) H. Staudinger, E. Anthes und F. Pfenniger, Ber. Deut. Chem. Ges. **49**, 1928 (1916).

46) H. Staudinger und J. Goldstein, Ber. Deut. Chem. Ges. **49**, 1923 (1916).

47) W. Schroeder und L. Katz, J. Org. Chem. **19**, 718 (1954).

48) C. K. Hancock, R. F. Gilby jr. und J. S. Westmoreland, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1917 (1957).

49) R. Hüttel, J. Riedl, H. Martin und K. Franke, Chem. Ber. **93**, 1425 (1960).

50) H. Staudinger und O. Kupfer, Ber. Deut. Chem. Ges. **44**, 2210 (1911).

Wasserstrahlvak. ein und destilliert das zurückbleibende Öl bei 10 Torr. Sdp. 104–105°C (Lit.⁵¹⁾: 106.5°C/12 Torr). Ausb. 240 mg **13** (55%). — IR (Cyclohexan): ν_{CO} 2033 und 1948 cm^{-1} (Lit.³²): 2030 und 1946 cm^{-1}).

c) *Mit Ammoniumcer(IV)-nitrat*: Eine Lösung von 356 mg (1 mmol) **11a** in einem Gemisch aus 30 ml Aceton und 4 ml Wasser wird mit 1.00 g (1.8 mmol) Ammoniumcer(IV)-nitrat 3 h bei schwachem Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wird filtriert und das Filtrat i. Wasserstrahlvak. eingeengt. Die ätherische Lösung des Rückstandes wird über Na_2SO_4 getrocknet. Beim Abkühlen auf -35°C kristallisieren 51 mg Benzophenon (28%) vom Schmp. 47–48°C. Das IR-Spektrum (KBr) stimmt mit dem einer authent. Probe überein (ν_{CO} 1655 cm^{-1}).

d) *Thermolyse*: 712 mg (2 mmol) **11a** werden i. Ölpumpenvak. 2 h auf 110°C erhitzt. Der danach verbleibende ölige Rückstand wird in 25 ml Chloroform aufgenommen und filtriert. Die klare Lösung engt man auf etwa die Hälfte ihres Volumens ein, setzt 3 ml Äthanol zu und kühlt langsam auf -35°C ab. Durch erneute Umkristallisation des ausfallenden Pulvers erhält man 45 mg (7%) Tetraphenyläthylen vom Schmp. 224–227°C.

⁵¹⁾ *Ethyl Corporation* (Erf. J. E. Brown und H. Shapiro), US-Pat. 2818417 (31. Dez. 1957) [C. A. **52**, 8535 (1958)].

[323/74]