

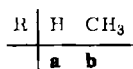
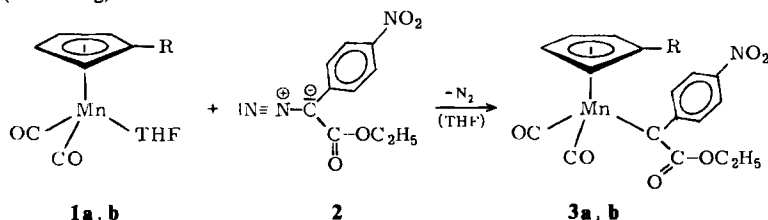
Notiz zur Metallkoordination von Äthoxycarbonyl-(4-nitrophenyl)carben¹⁾

Wolfgang A. Herrmann^{*)}

Chemisches Institut der Universität Regensburg,
D-8400 Regensburg 1, Universitätsstr. 31

Eingegangen am 24. März 1975

Die Reaktion der Mangan-Tetrahydrofuran-Komplexe **1a** bzw. **b** mit (4-Nitrophenyl)diazocessigsäure-äthylester (**2**) ermöglicht die mit Hilfe anderer Verfahren nicht realisierbare Komplexstabilisierung eines Carbens, dessen zentrales sp²-hybridisiertes Kohlenstoffatom eine Estergruppe trägt (Gleichung).



[Äthoxycarbonyl(4-nitrophenyl)carben]dicarbonyl(cyclopentadienyl)- bzw. (methylcyclopentadienyl)mangan (**3a, b**) stellen fahlgrüne, mäßig luftstabile Schuppen dar, die sich im abgeschmolzenen Röhrchen bei 106 bzw. 117 °C schlagartig zersetzen. In polaren Lösungsmitteln wie Chloroform oder Aceton gelöst sind sie sehr oxidationsempfindlich.

Die neuen Verbindungen wurden anhand der analytischen Daten, der Infrarot-, ¹H-NMR-(Tab.) sowie der Massenspektren charakterisiert. Der lokalen Symmetrie C_{2v} entsprechend weisen die Mangan-Komplexe **3a, b** jeweils zwei intensive Banden im Valenzschwingungsbereich metallkoordinierter terminaler Carbonylgruppen auf (**3a**: 2005 vs und 1940 cm⁻¹ vs; **3b**: 2001 vs und 1935 cm⁻¹ vs [CHCl₃]). Aus dem Vergleich der Frequenzlage der kurzwelligen A₁-Absorption von **3a, b** mit denen der Stammverbindungen C₅H₅Mn(CO)₃ bzw. CH₃C₅H₄Mn(CO)₃ resultiert annähernde Übereinstimmung des σ-Donor/π-Akzeptorverhältnisses des Carbenester-Liganden und einer Carbonylgruppe. Fast unverändert gegenüber der freien Diazo-Verbindung **2** treten die Valenzschwingungen der Esterfunktion bei 1685 s bzw. 1681 cm⁻¹ s (KBr) auf.

Infolge ihrer geringen Flüchtigkeit können von den Komplexen **3a, b** Massenspektren nur unter relativ starker thermischer Beanspruchung aufgenommen werden, was dann zu teilweiser Zersetzung führt. So tritt in den Spektren selbst von mehrfach nachgereinigten Präparaten neben den charakteristischen Peaks für die Carben-Komplexe stets der Molekülpeak von (4-Nitrophenyl)essigsäure-äthylester (*m/e* = 209) auf, dessen Bildungsweise bisher ungeklärt ist.

^{*)} Derzeitige Anschrift: Department of Chemistry, The Pennsylvania State University, State College/University Park, Pennsylvania 16802 (U.S.A.).

¹⁾ Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen, X; IX. Mittel.: W. A. Herrmann, B. Reiter und H. Biersack, J. Organomet. Chem. 97, 245 (1975).

Tabelle: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Carben-Komplexe **3a**, **b**, τ -Werte^{a)}

	C_5H_5	C_5H_4	CH_3 (Ring)	CH_3 (Ester)	CH_2	C_6H_4
3a	$^14.97$ (5)	—	—	$^38.70$ (3)	$^45.76$ (2)	$^m2.33$ (4)
3b	—	$^m5.42$ (4)	$^18.50$ (3)	$^39.07$ (3)	$^46.07$ (2)	$^m2.62$ (4)

^{a)} Gerät Varian T 60; aufgenommen in CDCl_3 gegen ext. TMS (12% in CDCl_3); hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten (ppm): Multiplizitäten; Werte in Klammern: rel. Intensitäten.

Experimenteller Teil

Alle Operationen werden in Schutzgasatmosphäre (N_2) und unter Verwendung absolutierter und stickstoffgesättigter Lösungsmittel durchgeführt.

[Äthoxycarbonyl(4-nitrophenyl)carben]dicarbonyl(cyclopentadienyl)- bzw. -(methylcyclopentadienyl)mangan (**3a**, **b**): Eine aus 1.02 g (5 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ ²⁾ bzw. 1.09 g (5 mmol) $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ ³⁾ in 150 ml Tetrahydrofuran dargestellte Lösung des THF-Komplexes (**1a** bzw. **b**)⁴⁾ wird bei 0°C unter magnetischem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 1.41 g (6 mmol) (4-Nitrophenyl)diazoessigsäure-äthylester (**2**)⁵⁾ (Schmp. 79–81°C; Lit.⁵⁾: 82°C) in 30 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach 1 h entfernt man die Kühlung und läßt noch 6 h bei Raumtemp. rühren. Das i. Wasserstrahlvak. vom Solvens befreite braungüne ölige Rohprodukt nimmt man in 30 ml Benzol auf, filtriert über eine G-4-Fritte von unlöslichen Anteilen ab und chromatographiert das auf etwa 5 ml eingeeengte Filtrat an Kieselgel⁶⁾ mit Benzol als Laufmittel (wassergekühlte Säule; $l = 35$ cm, $\varnothing = 2.5$ cm). In sauberer Trennung folgt einer schnell wandernden, die Stammverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ bzw. $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ enthaltenden gelben Zone eine weitere gelbe Fraktion nach, aus der nach Einengen des Eluats unumgesetzte Diazo-Verbindung **2** durch Kristallisation (Äthanol) isoliert wird (Charakterisierung: Elementaranalyse und IR-Spektrum). Die Carben-Komplexe (**3a**, **b**) werden als sehr langsam laufende grüne Zonen eluiert. Zur Entfernung geringer Mengen des bei der Reaktion mitenstandenen, IR- sowie massenspektroskopisch nachgewiesenen (4-Nitrophenyl)essigsäure-äthylesters chromatographiert man die vorge reinigten Komplexe **3a**, **b** erneut an einer wassergekühlten Kieselgel-Säule⁷⁾ ($l = 35$ cm; $\varnothing = 2.5$ cm) mit Benzol/Diäthyläther (5 : 1). Die nach Einengen der Eluate anfallenden grünen Rückstände sind nach mehrfachem Umfällen aus Diäthyläther/*n*-Pentan (-10°C), wiederholtem Waschen mit jeweils 2 ml eiskaltem Diäthyläther sowie mehrstündigem Trocknen i. Hochvak. analysenrein. — Ausb.: **3a**: 345 mg (18%_{bez.} auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$); **3b**: 278 mg (14%_{bez.} auf $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$).

3a: $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{MnNO}_6$ (383.2) Ber. C 53.28 H 3.68 N 3.65
Gef. C 53.62 H 3.76 N 3.51
Mol.-Masse 370 (osmometrisch in Benzol)

3b: $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{MnNO}_6$ (397.3) Ber. C 54.42 H 4.06 N 3.53
Gef. C 54.34 H 4.25 N 3.62
Mol.-Masse 399 (osmometrisch in Benzol)

²⁾ E. O. Fischer und R. Jira, Z. Naturforschung **9B**, 618 (1954).

³⁾ Präparat der Firma Pressure Chemical Co., Pittsburgh (USA).

⁴⁾ Vgl. W. A. Herrmann, Chem. Ber. **108**, 486 (1975).

⁵⁾ M. Regitz, Chem. Ber. **98**, 1210 (1965).

⁶⁾ Kieselgel 60 (Merck 7734; Akt.-St. 2–3).

⁷⁾ Kieselgel 60 (Merck 7734; Akt.-St. 1).