

Übergangsmetall-Fulven-Komplexe, XI¹⁾**Synthese und Eigenschaften von Fulvenkomplexen des Dicarboxyl(cyclopentadienyl)mangans***Frank Edelmann, Klaus-Joachim Jens und Ulrich Behrens**Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 30. November 1977

Tricarboxyl(cyclopentadienyl)mangan reagiert photochemisch mit Fulvenen (I–V) zu Gemischen von ein- und zweikernigen Verbindungen (1–3), bei denen eine oder beide Ringdoppelbindungen an eine $C_5H_5Mn(CO)_2$ -Einheit koordiniert sind. Der bisher nur in 0.4proz. Ausbeute isolierbare Eisenkomplex (Diphenylfulven) $Fe_2(CO)_5$ wurde durch Übertragung des Fulvenliganden von (Diphenylfulven) $(CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2$ (1e) auf $Fe_2(CO)_9$ in 45% Ausbeute zugänglich.

Transition Metal Fulvene Complexes, XI¹⁾**Synthesis and Properties of Fulvene Complexes of Dicarboxyl(cyclopentadienyl)manganese**

Tricarboxyl(cyclopentadienyl)manganese reacts photochemically with fulvenes (I–V) to give mixtures of mono- and binuclear compounds (1–3), of which one or both of the ring double bonds are coordinated to a $C_5H_5Mn(CO)_2$ group. The iron complex (diphenylfulvene) $Fe_2(CO)_5$, so far only available in 0.4% yield, is now easily available in 45% yield by exchange of the fulvene ligand from (diphenylfulvene) $(CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2$ (1e) to $Fe_2(CO)_9$.

Als einziger Fulvenkomplex des Mangans wurde bisher nur Dicarboxyl(cyclopentadienyl)(fulvenallen)mangan beschrieben^{2,3)}. Ergänzend dazu untersuchten wir nun auch das Reaktionsverhalten weiterer Fulvene gegenüber Tricarboxyl(cyclopentadienyl)mangan und der analogen methylsubstituierten Verbindung.

Präparative Ergebnisse

Zur Darstellung der Fulvenkomplexe wurde das direkte photochemische Verfahren gewählt⁴⁾, bei dem der Ligand mit $C_5H_5Mn(CO)_3$ bzw. $(CH_3C_5H_4)Mn(CO)_3$ in THF bestrahlt wird. Dabei entstanden unter CO-Entwicklung Produktgemische, aus denen durch Säulenchromatographie und anschließendes fraktioniertes Kristallisieren ein- und zweikernige Fulvenmangan Komplexe isoliert werden konnten.

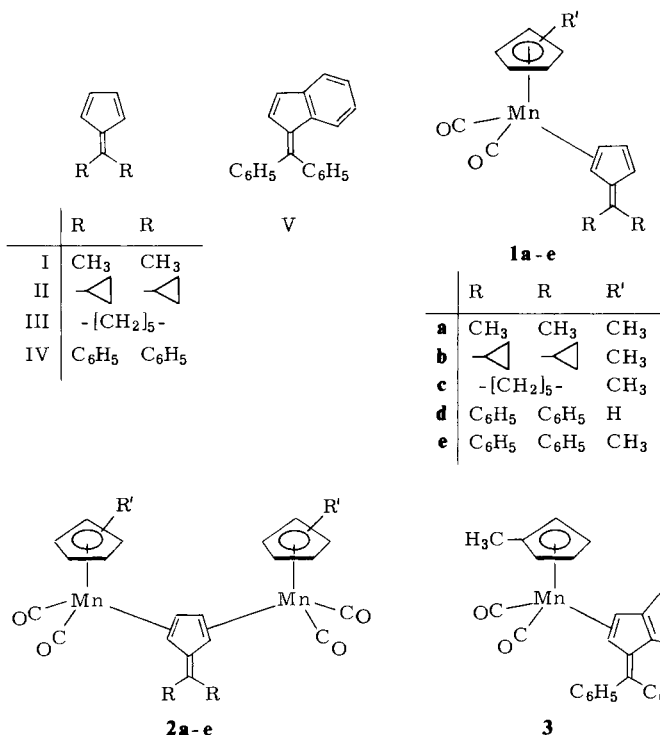
Bei den einkernigen Verbindungen sind zwei Strukturisomere möglich. Der Fulvenligand kann einmal, wie im Falle des Rhodiumkomplexes (Diphenylfulven) $Rh(CO)_2Cl$ ⁵⁾

¹⁾ X. Mitteil.: B. Lubke und U. Behrens, J. Organomet. Chem. **149**, 327 (1978).²⁾ F. Edelmann und U. Behrens, J. Organomet. Chem. **128**, 131 (1977).³⁾ R. C. Kerber und D. J. Ehntholt, Synthesis **1970**, 449.⁴⁾ W. Strohmeier und F.-J. Müller, Chem. Ber. **100**, 2812 (1967).⁵⁾ J. Altmann und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1964**, 5654.

bzw. des Fulvenallenkomplexes $C_5H_5Mn(CO)_2$ (Fulvenallen)²⁾, über die exocyclische Doppelbindung koordiniert werden. Zum anderen ist auch eine Koordination über eine der beiden Ringdoppelbindungen denkbar. Für diese Möglichkeit ist bisher noch kein Beispiel bekannt. Dieser Komplexotyp ist im vorliegenden Fall realisiert (1), während eine Koordination der exocyclischen Doppelbindung bei keinem der untersuchten Fulvene gefunden wurde.

Die zweikernigen Komplexe können a priori in vier strukturisomeren Formen auftreten. Zum einen kann Koordination der exocyclischen und einer Ringdoppelbindung vorliegen (Typ a), zum anderen ist die Komplexierung beider Ringdoppelbindungen (Typ b) möglich. Darüber hinaus können bei beiden Strukturen noch *cis-trans*-Isomere auftreten. Isoliert wurden ausschließlich Verbindungen des Typs b (2). Von diesem Verbindungstyp existiert eine analoge Eisenverbindung, (Diphenylfulven)[Fe(CO)₄]₂⁶⁾. Hier wurde röntgenographisch das Vorliegen zweier *trans*-ständig angeordneter Fe(CO)₄-Gruppen nachgewiesen⁷⁾.

Aus diesem Grunde nehmen wir an, daß auch bei den zweikernigen Mangankomplexen 2 die *trans*-Anordnung der $C_5H_5Mn(CO)_2$ -Gruppen vorliegt.



Im einzelnen wurden folgende Fulvene bei den Umsetzungen verwendet: Dimethylfulven (I), Dicyclopropylfulven (II), Pentamethylenfulven (III) und Diphenylfulven (IV). Die Verbindungen des Pentamethylenfulvens (1c, 2c) und des Dicyclopropylfulvens

⁶⁾ E. Weiss und W. Hübel, Chem. Ber. **95**, 1186 (1962).

⁷⁾ U. Behrens, J. Organomet. Chem. **107**, 103 (1976).

(1b, 2b) wurden in Probeansätzen nur in geringen Mengen synthetisiert und IR- sowie NMR-spektroskopisch charakterisiert, um die Anwendungsbreite der „Allgemeinen Arbeitsvorschrift“ zu gewährleisten.

Die einkernigen Fulvenkomplexe **1** sind rot gefärbt und in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Dagegen fallen die Zweikernverbindungen **2** als gelbe bis orangegelbe Kristallpulver an, die sich in Pentan oder Hexan nur geringfügig lösen. Alle dargestellten Verbindungen sind in kristalliner Form nur mäßig luftempfindlich. In Lösung tritt meist schnelle Zersetzung unter Braunsteinabscheidung ein.

Die Bildung von Produktgemischen aus ein- und zweikernigen Komplexen brachte es mit sich, daß reine Verbindungen nur durch langwieriges fraktioniertes Kristallisieren isoliert werden konnten. Aus diesem Grunde bot es sich an, die Verhältnisse durch Verwendung von Benzofulvenen als Liganden zu vereinfachen. Nach den obigen Erkenntnissen war lediglich ein einkerniges Reaktionsprodukt zu erwarten (**3**), da die exocyclische Doppelbindung bei den einfachen Fulvenen stets unkoordiniert blieb. In der Tat bildete sich bei der Umsetzung von Diphenylbenzofulven (**V**) mit $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ nur der einkernige Komplex **3**, der sich durch Chromatographieren leicht abtrennen ließ. (Gleiche Verhältnisse wurden bei der Reaktion mit Dimethylbenzofulven beobachtet. Der Reaktionsansatz wurde jedoch nur dünn-schichtchromatographisch untersucht.)

Die Existenz der Verbindungen $(\text{Diphenylfulven})[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$ und $(\text{Diphenylfulven})[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ (**2e**) veranlaßte uns, die Synthese eines gemischten Komplexes der Zusammensetzung $(\text{Diphenylfulven})[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2][\text{Fe}(\text{CO})_4]$ zu versuchen. Dazu wurde der einkernige Komplex $(\text{Diphenylfulven})(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2$ (**1e**) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Pentan umgesetzt. Wider Erwarten entstand jedoch die bekannte Verbindung $(\text{Diphenylfulven})\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ in einer Ausbeute von 45%. Dieser Komplex war bisher nur in sehr geringen Mengen (0.4%) durch Umsetzung von Diphenylfulven mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zugänglich⁶⁾. Durch diese Reaktion ist es erstmals gelungen, einen Fulvenliganden von einem Metall auf ein anderes zu übertragen.

Spektren

Alle dargestellten Verbindungen weisen in den IR-Spektren im CO-Bereich zwei starke Banden gleicher Intensität auf, wieses für Komplexe der Zusammensetzung $\text{L}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ zu erwarten ist. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden der zweikernigen Moleküle erscheinen bei etwas niedrigeren Wellenzahlen als die Absorptionen der einkernigen Verbindungen (Tab. 1).

Tab. 1. $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen (in cm^{-1}) der ein- und zweikernigen Mangankomplexe

	L	R'	$\text{L}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R}')\text{Mn}(\text{CO})_2$ (1)	$\text{L}[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R}')\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ (2)
1, 2a	I	CH_3	1950, 1890 (Film)	1947, 1880 ^{a)} (KBr)
b	II	CH_3	1963, 1906 (Pentan)	1950, 1889 (CDCl ₃)
c	III	CH_3	1947, 1881 (KBr)	—
d	IV	H	1953, 1898 (KBr)	1944, 1890 (KBr)
e	IV	CH_3	1945, 1891 (KBr)	1941, 1885 (KBr)
3	V	CH_3	1958, 1898 (KBr)	—

^{a)} In KBr zum Dublett aufgespalten; in Lösung nur eine Bande.

Die Signale der olefinischen Protonen in den $^1\text{H-NMR-Spektren}$ der freien Fulvenliganden erscheinen oberhalb von $\delta = 6$. Zwei dieser Protonenresonanzen sind in den einkernigen Komplexen **1**, **3** um ca. 2 ppm zu höherem Feld verschoben, womit die Koordination der Fulvene über eine der Ringdoppelbindungen bewiesen ist.

Bei den zweikernigen Komplexen **2** hingegen beobachtet man eine gleichartige Hochfeldverschiebung aller vier Protonen des Fulvenrings. Aus diesem Befund ergibt sich eine Koordination über beide Ringdoppelbindungen. Die genaue Zuordnung der übrigen Signale ist Tab. 2 zu entnehmen.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR-Daten}$ (CDCl_3 , δ -Werte, J in Hz)

	$\text{L}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R}')\text{Mn}(\text{CO})_2$ $\text{C}_5\text{H}_4\text{R}'$	CH-olefin. (Koordiniert)	CH-olefin. (unkoordiniert)	sonstige Signale
1d	4.42 (s, 5H)	4.62 (s ver- breitert, 2H)	5.69 (d, 1H) 6.60 (d, 1H) ($J = 5.5$)	7.2–7.8 (m, Phenyl, 10H)
1e	4.46 (m, 4H) 1.74 (s, CH_3 , 3H)	4.22 (m, 2H)	5.71 (m, 1H) 6.64 (m, 1H)	7.2–7.7 (m, Phenyl, 10H)
3	4.17 (m, 3H) 4.39 (m, 1H) 1.75 (s, CH_3 , 3H)	4.63 (m, 1H) 4.82 (m, 1H)		6.3–7.7 (m, CH-aromat. + Phenyl, 14H)
	$\text{L}[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R}')\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$			
2a	4.33 (m, 8H) 1.87 (s, CH_3 , 6H)	3.63 (d, 2H) 4.50 (d, 2H) ($J = 4.1$)		2.12 (s, CH_3 , 6H)
2c	4.24 (t, 4H) 4.38 (t, 4H) 1.87 (s, CH_3 , 6H)	3.71 (d, 2H) 4.49 (d, 2H) ($J = 4.8$)		1.70 (m, CH_2 , 6H) 2.60 (m, CH_2 , 4H)
2d	4.20 (s, 10H)	3.98 (d, 2H) 4.55 (d, 2H) ($J = 4.0$)		7.2–7.5 (m, Phenyl, 10H)
2e	3.91 (m, 6H) 4.22 (m, 2H) 1.62 (s, CH_3 , 6H)	3.91 (m, 2H) 4.44 (d, 2H) ($J = 4.1$)		

Der *BASF Aktiengesellschaft* danken wir für die Überlassung von Pentacarbonylisen.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgas (N_2) in getrockneten (Na/K-Legierung) und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. — $^1\text{H-NMR-Spektren}$: Varian EM 360. Vor Aufnahme der Spektren müssen die Lösungen der Komplexe in CDCl_3 unter Schutzgas durch eine dünne Schicht Kieselgel filtriert werden, um paramagnetische Verunreinigungen zu entfernen. — IR-Spektren: Gitterspektrometer 577 der Fa. Perkin-Elmer.

Die Darstellung der Fulvene erfolgte nach Literaturvorschriften (Dimethylfulven (I)⁸⁾, Dicyclopropylfulven (II)^{9,10)}, Pentamethylenfulven (III)¹¹⁾, Diphenylfulven (IV)⁸⁾, Dimethylbenzofulven¹²⁾ und Diphenylbenzofulven (V)¹²⁾).

⁸⁾ J. Thiele, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 666 (1900).

⁹⁾ M. Hanack und H. Eggensperger, Liebigs Ann. Chem. **663**, 31 (1963).

¹⁰⁾ R. C. Kerber und H. G. Linde, J. Org. Chem. **31**, 4321 (1966).

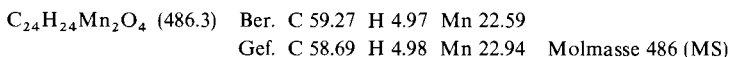
¹¹⁾ J. H. Day, Chem. Rev. **53**, 167 (1953).

¹²⁾ J. Thiele, Liebigs Ann. Chem. **415**, 257 (1918).

1. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Fulvenkomplexe **1, 2**: 10 mmol $C_5H_5Mn(CO)_3$ bzw. $(CH_3C_5H_4)Mn(CO)_3$ und 10 mmol Fulven werden in 150 ml THF gelöst und unter Rühren bei Raumtemp. 8 h bestrahlt (125-W-Quecksilberhochdrucklampe).

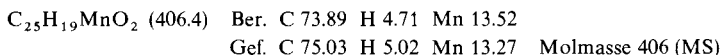
Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, das zurückbleibende rote Öl in wenig Toluol/Hexan (2:1) aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule $l = 20$ cm, $\varnothing = 6$ cm). Unumgesetzte Ausgangsverbindungen werden mit Hexan von der Säule gewaschen. Das Gemisch der beiden Reaktionsprodukte wird als nachfolgende rote Zone mit Toluol eluiert. Diese Fraktion wird zur Trockene eingengt und der ölige Rückstand mit ca. 50 ml Pentan versetzt. Dabei fällt der zweikernige Komplex **2** als gelber, feinkristalliner Niederschlag aus. Er wird aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Die Mutterlauge wird auf ein kleines Volumen eingengt, von wenig noch anfallendem Zweikernkomplex abfiltriert und in die Tiefkühltruhe gestellt, wo sich rote Kristalle der einkernigen Verbindung **1** bilden. Ein analysenreines Produkt wird durch Umkristallisieren aus warmem Hexan erhalten. Die Ausbeuten betragen in allen Fällen 15–20%.

2. μ -Dimethylfulven-bis[dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan] (**2a**): Lockeres, gelbes, mikrokristallines Pulver, Schmp. 128°C.

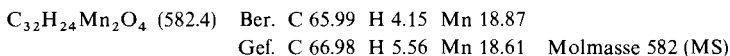


Bei dieser Reaktion bildete sich der einkernige Komplex **1a** nur in äußerst geringer Menge als luftempfindliches rotes Öl, von dem nur ein IR-Spektrum angefertigt werden konnte. Bei allen anderen Umsetzungen entstanden die beiden Produkte in annähernd gleicher Menge.

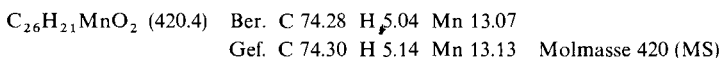
3a. Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(diphenylfulven)mangan (**1d**): Rote Kristalle, Schmp. 94–95°C.



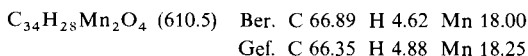
3b. μ -Diphenylfulven-bis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan] (**2d**): Orangegelbe Kristalle, Schmp. ca. 156°C (Zers.).



4a. Dicarbonyl(diphenylfulven)(methylcyclopentadienyl)mangan (**1e**): Rote Kristalle, Schmp. ca. 128°C (Zers.).



4b. μ -Diphenylfulven-bis[dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan] (**2e**): Gelbes Pulver, Schmp. ca. 139°C (Zers.). Das Massenspektrum dieser Verbindung stimmt überein mit dem von **1e**. Offenbar wird als erster Fragmentierungsschritt sofort eine $(CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2$ -Gruppe abgespalten.



5. Dicarbonyl(diphenylbenzofulven)(methylcyclopentadienyl)mangan (**3**): 2.9 g (10 mmol) Diphenylbenzofulven (**V**) und 6 ml (38.2 mmol) $(CH_3C_5H_4)Mn(CO)_3$ in 150 ml THF werden nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 6 h bestrahlt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, das rote Öl in wenig Hexan gelöst und an Kieselgel chromatographiert (Säule $l = 12$ cm, $\varnothing = 6$ cm). Mit Hexan wird nach einem hellgelben Vorlauf eine leuchtend gelbe Zone eluiert, aus der 1.4 g reines Diphenylbenzofulven zurückgewonnen werden. Die nachfolgende rote Zone enthält den gesuchten Komplex und wird mit Toluol/Hexan (2:1) eluiert. Das Eluat wird zur Trockene ein-

geengt und der Rückstand aus Hexan/Ether (2:1) umkristallisiert. Glänzende, orangefarbene Nadeln, Ausb. 370 mg (16%, bez. auf Diphenylbenzofulven), Schmp. 129°C.

$C_{30}H_{23}MnO_2$ (470.5) Ber. C 76.59 H 4.93 Mn 11.68

Gef. C 76.43 H 4.94 Mn 11.65 Molmasse 470 (MS)

6. Darstellung von Pentacarbonyl(diphenylfulven)dieisen aus **1 e** und $Fe_2(CO)_9$: 330 mg (0.8 mmol) (Diphenylfulven)($CH_3C_3H_4$)Mn(CO)₂ (**1 e**) und 600 mg (1.6 mmol) $Fe_2(CO)_9$ werden mit 30 ml Pentan versetzt und 3 h unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, auf 10 ml eingeeengt und an Kieselgel chromatographiert (Säule $l = 20$ cm, $\varnothing = 6$ cm). Nach wenig $Fe_3(CO)_{12}$ läßt sich mit Hexan eine rote Zone eluieren. Einengen auf ein kleines Volumen und Abkühlen auf $-30^\circ C$ liefert dunkle Kristalle von (Diphenylfulven) $Fe_2(CO)_5$, Ausb. 150 mg (45%).

[410/77]