

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, CXXXV¹⁾**Neue Carben-Komplexe des Mangans mit Heteroatomen der VI. Hauptgruppe in α -Stellung zum Carben-Kohlenstoffatom**

Ernst Otto Fischer* und Jürgen Karl Roman Wanner

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 28. Mai 1984

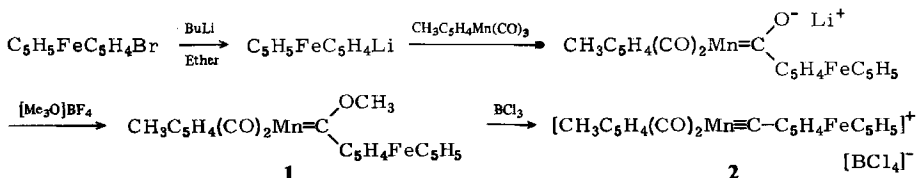
Der thermisch relativ stabile Carbin-Komplex Dicarbyl(ferrocenylcarbin)(methylcyclopentadienyl)mangan-tetrachloroborat (**2**) reagiert mit Lithium-benzolthiolat, -selenolat und -tellorolat zu den neuen Carben-Komplexen **3–5**. Eigenschaften und spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen werden beschrieben.

Transition Metal Carbene Complexes, CXXXV¹⁾**Novel Carbene Complexes of Manganese with Heteroatoms of the VI. Main Group in α -Position to the Carbene Carbon Atom**

The thermally relative stable carbyne complex dicarbonyl(ferrocenylcarbyne)(methylcyclopentadienyl)manganese tetrachloroborate (**2**) reacts with lithium benzenethiolate, -selenolate, and -tellorolate to yield the novel carbene complexes **3–5**, respectively. Properties and spectroscopic investigations of the compounds are reported.

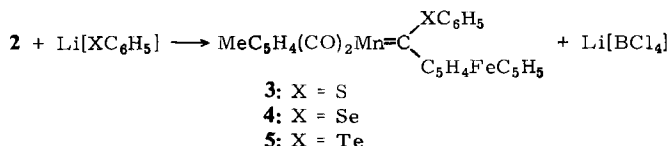
Bei der Umsetzung von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5][\text{BCl}_4]$ mit Na_2S wurde ein instabiler, lichtempfindlicher zweikerniger Carben-Komplex mit einem Substituenten der VI. Hauptgruppe erstmals erhalten²⁾. Unter Verwendung des durch die Ferrocenylgruppe stabilisierten Carbin-Komplexes $[\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{MnCC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5][\text{BCl}_4]$ (**2**) wurde der Frage nachgegangen, ob sich bei diesem System Elemente der VI. Hauptgruppe als Heteroatom in α -Stellung zum Carben-Liganden einführen lassen. Die thermische Stabilität sollte dabei vom Schwefel zum Tellur hin abnehmen.

Der kationische Carbin-Komplex **2** läßt sich in guten Ausbeuten durch Umsetzung des entsprechenden Carben-Komplexes **1** mit Bortrichlorid gewinnen.



Versetzt man eine Lösung des Carbin-Komplexes **2** in THF bei -60°C mit gelöstem $\text{Li}[\text{XC}_6\text{H}_5]$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), so verfärbt sich die ursprünglich blau-violette Lösung beim

langsamen Erwärmen nach Rot-violett. Die Umsetzung ist auch nach längerer Zeit und bei Temperaturen um -10°C unvollständig. Nach dem Einengen wird das Rohprodukt durch Chromatographie und mehrmaliges Umkristallisieren aus Ether/Pentan gereinigt.



Die neuen Carben-Komplexe **3**–**5** erhält man in Form schwarzvioletter Kristalle. Die thermische Stabilität der luftempfindlichen Verbindungen nimmt in Richtung der höheren Homologen ab. **5** ist in Lösung bei Raumtemperatur nur kurze Zeit haltbar. Die Verbindungen lösen sich mäßig in Pentan, hingegen gut bis sehr gut in Ether oder Dichlormethan. Die Löslichkeit sinkt mit zunehmender Molmasse der Verbindungen. Man findet folgende Schmelzpunkte: **3**: 78°C ; **4**: 85°C ; **5**: 84°C (Zers.).

Die zunehmende Thermolabilität der schwereren Homologen in Lösung findet sich somit bestätigt. Jedoch sind die Verbindungen unter Stickstoff und bei mäßiger Kühlung unbegrenzt haltbar und problemlos handhabbar. Dies wird verständlich, da der Elektronenmangel am Carben-Kohlenstoffatom durch die große Elektronendonorfähigkeit der Ferrocenylgruppe ausgeglichen werden kann.

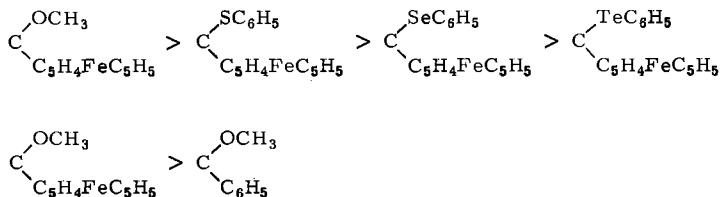
IR-Spektren: Lage, Zahl und Intensität der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der Carben-Komplexe **3**–**5** in Dichlormethan stehen im Einklang mit deren Dicarboxyl-Struktur. Für quasi-tetraedrische Moleküle der Zusammensetzung $\text{M}(\text{CO})_2\text{LL}'$ sollten bei Annahme von C_{2v} -Symmetrie zwei $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen annähernd gleicher Intensität zu beobachten sein: eine antisymmetrische Schwingung der Rasse B_1 bei niedrigen Wellenzahlen und eine symmetrische kurzwellige Schwingung der Rasse A_1 ³⁾.

Tab. 1. IR-Absorptionen der Carben-Komplexe $\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{XC}_6\text{H}_5)\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$ (**3**–**5**) und $\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5)$ (**1**) im $\nu(\text{CO})$ -Bereich in CH_2Cl_2 (in cm^{-1})

Komplex	A_1	B_1
3	1943 s	1882 s
4	1955 s	1893 s
5	1959 s	1895 s
1	1925 s	1858 s

Der Elektronenmangel am Carben-Kohlenstoffatom wird durch (p-p) π -Wechselwirkung mit dem Heteroatom verringert. Da die Überlappung der p-Orbitale mit zunehmender Ordnungszahl des Heteroatoms wegen der unterschiedlichen Größe der Orbitale geringer wird, sinkt im selben Maße die Elektronendichte am Carben-Kohlenstoffatom und bewirkt einen stärkeren Elektronenabzug vom Zentralmetall. Die verringerte Ladungsdichte am Metallatom bewirkt eine Schwächung der Rückbindung zwischen Metallatom und den CO-Liganden und damit eine Erhöhung der C–O-Bindungsordnung. Ein Vergleich der Lage der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen zwischen dem Carben-Komplex **1** und dem analogen phenylsubstituierten Komplex $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5)$ zeigt die besonders starke Donorfähigkeit der Ferrocenylgruppe. Dies ist auch der Grund für die wesentlich größere thermische Stabilität des Carbin-Komplexes $[\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{MnCC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5][\text{BCl}_4]$ (**2**), verglichen mit $[\text{MeC}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5][\text{BCl}_4]$. Der kationische Ferrocenyl-

Carbin-Komplex läßt sich ohne Kühlung IR-spektroskopisch vermessen und zersetzt sich im IR-Strahl nur langsam. Für das σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis lassen sich folgende Reihenfolgen angeben:



¹H-NMR-Spektren: Die ¹H-NMR-Spektren der Komplexe 3–5 zeigen ein Singulett für die Methylgruppe und ein Singulett für den Cyclopentadienyl-Ring des MeC₅H₄-Liganden am Manganatom. Der unsubstituierte Cyclopentadienyl-Ring der Ferrocenylgruppe erscheint bei 3 und 4 als Singulett, bei 5 als Multiplett. Die Protonen des substituierten Cyclopentadienyl-Rings werden in ein Multiplett aufgespalten. Die Phenylprotonen erscheinen bei 3 als Singulett und spalten beim Übergang zu den höheren homologen Komplexen zunehmend auf.

Tab. 2. ¹H-NMR-spektroskopische Verschiebungen der Komplexe 3–5 in CD₂Cl₂; δ -Werte, bezogen auf CDHCl₂

Komplex	CH ₃	MeC ₅ H ₄	C ₅ H ₄ Fe	FeC ₅ H ₅	C ₆ H ₅	Temp.
3	1.81; s	4.31; s	4.70; m	4.58; s	7.42; s	Raumtemp.
4	1.85; s	4.28; s	4.72; m	4.65; s	7.37; m	Raumtemp.
5	1.75; s	4.18; s	4.72; m	4.72; m	7.50; m 8.03; m	-20°C

Wir danken Fräulein U. Graf und Herrn M. Barth für die Durchführung der elementaranalytischen Bestimmungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na, CaH₂, P₂O₅) und N₂-gesättigt. – ¹H-NMR-Spektren: Jeol JNM-PMX 60-Gerät und Jeol C 60 HL-Spektrometer mit Kühleinrichtung. – IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 283 B.

1) *Dicarbonyl[methoxy(ferrocenyl)carben](methylcyclopentadienyl)mangan(I)* (1): 13.24 g (50 mmol) C₅H₅FeC₅H₄Br werden in 100 ml Ether bei -100°C gelöst und mit 32 ml einer 1.6 N BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Man läßt die Suspension unter Rühren auf 0°C erwärmen und tropft sie dann zu einer Lösung von 10.90 g (50 mmol) MeC₅H₄Mn(CO)₃ in 200 ml THF. Die entstehende braunrote Lösung wird völlig eingedampft, der Rückstand in 100 ml Wasser aufgenommen und mit 8.14 g (60 mmol) [Me₃O]BF₄ versetzt. Der gebildete Carben-Komplex wird erschöpfend mit Pentan extrahiert; dann filtriert man die Lösung über eine Schicht Na₂SO₄ und Kieselgel. Beim Abkühlen kristallisiert die Verbindung in Form schwarz-glänzender Nadeln aus. Ausb. 29.7 g (71%, bezogen auf C₅H₅FeC₅H₄Br), Schmp. 56°C.

C ₂₀ H ₁₉ FeMnO ₃ (418.2)	Ber. C 57.44	H 4.58	Fe 13.36	Mn 13.14	O 11.48
	Gef. C 57.20	H 4.49	Fe 13.85	Mn 13.12	O 11.35
	Molmasse 418 (MS, bezogen auf ⁵⁵ Mn, ⁵⁶ Fe)				

2) *Dicarbonyl(ferrocenylcarbin)(methylcyclopentadienyl)mangan(I)-tetrachlorborat (2)*: 13.46 g (32.2 mmol) des Carben-Komplexes **1** werden in 200 ml Dichlormethan gelöst und bei -78°C mit überschüssigem BCl_3 versetzt. Man engt die violette Lösung bei -30°C auf die Hälfte ein und fällt mit Pentan. Das ölig anfallende Produkt wird aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Man erhält große dunkelviolette Kristalle, die immer CH_2Cl_2 enthalten. Der Komplex erweicht langsam bei Raumtemp.; Ausb. 15.28 g (88%, bezogen auf **1**).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{BCl}_4\text{FeMnO}_2 \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (539.7 · 42.5)

Ber. C 40.22 H 2.94 Cl 30.44 Fe 9.59 Mn 9.44 O 5.50

Gef. C 40.55 H 2.98 Cl 28.66 Fe 10.01 Mn 9.68 O 5.54

3) *Dicarbonyl[ferrocenyl(phenylthio)carben](methylcyclopentadienyl)mangan(I) (3)*: Zu 0.38 ml (3.78 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ in 20 ml Pentan werden 2.38 ml 1.6 N BuLi-Lösung getropft. Man dampft ein, löst in 30 ml THF und gießt die Lösung in einem Schuß zu 0.68 g (1.2 mmol) Carbin-Komplex **2**, gelöst in 30 ml THF bei -60°C . Es erfolgt allmählicher Farbumschlag von Blauviolett nach Rot-violett. Nach 2 h Rühren engt man ein und chromatographiert an Kieselgel bei -25°C . Mit Pentan/Ether läuft eine nahezu schwarze Zone. Durch Kristallisation des Rückstandes aus Ether/Pentan erhält man schwarz-violette Kristalle. Ausb. 0.18 g (36%, bezogen auf **2**). Schmp. 78°C .

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{FeMnO}_2\text{S}$ (496.3) Ber. C 60.50 H 4.26 Fe 11.25 Mn 11.07 O 6.45 S 6.46

Gef. C 59.96 H 4.14 Fe 11.04 Mn 10.76 O 6.49 S 6.49

4) *Dicarbonyl[ferrocenyl(phenylseleno)carben](methylcyclopentadienyl)mangan(I) (4)*: Man löst 0.79 g (1.36 mmol) Carbin-Komplex **2** in 30 ml THF und gibt eine Lösung von 0.49 g (3.0 mmol) LiSeC_6H_5 in 20 ml THF bei -60°C zu. Nach 2 h Rühren bei -30°C zieht man den größten Teil des Lösungsmittels ab und chromatographiert an Kieselgel bei -25°C . Mit Pentan/Ether (2:1) läuft eine rot-violette Zone. Man kristallisiert nach Einengen zur Trockne aus Pentan/Ether um und erhält dunkel-violette Kristalle. Ausb. 0.21 g (28%, bezogen auf **2**). Schmp. 85°C .

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{FeMnO}_2\text{Se}$ (543.2) Ber. C 55.28 H 3.90 Fe 10.28 Mn 10.11 O 5.89

Gef. C 55.23 H 3.80 Fe 10.12 Mn 10.10 O 5.95

5) *Dicarbonyl[ferrocenyl(phenyltelluro)carben](methylcyclopentadienyl)mangan(I) (5)*: 1.62 g (3.49 mmol) $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in 50 ml THF werden über Nacht mit überschüssigen Li-Schnitzeln gerührt. Man gießt die farblose Lösung durch Glaswolle zu 1.26 g (2.16 mmol) des Carbin-Komplexes **2**, gelöst in 30 ml THF. Nach 4 h Rühren bei -30°C engt man ein und chromatographiert an Kieselgel bei -45°C . Mit Pentan/Ether läßt sich eine violette Zone eluieren. Mehrmalige Kristallisation des festen Rückstandes aus Pentan/Ether liefert schwarz-violette Kristalle. Ausb. 0.32 g (25%, bezogen auf **2**). Schmp. 84°C (Zers.).

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{FeMnO}_2\text{Te}$ (591.8) Ber. C 50.73 H 3.58 Fe 9.44 Mn 9.28 O 5.41

Gef. C 50.32 H 3.57 Fe 9.48 Mn 9.39 O 5.54

¹⁾ CXXXIV. Mitteil.: E. O. Fischer, R. Reitmeier und K. Ackermann, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 668 (1984).

²⁾ P. Stadler, Dissertation, Techn. Univ. München 1981.

³⁾ D. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold Publishers, Ltd., London 1967.