

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—CARBEN-KOMPLEXE

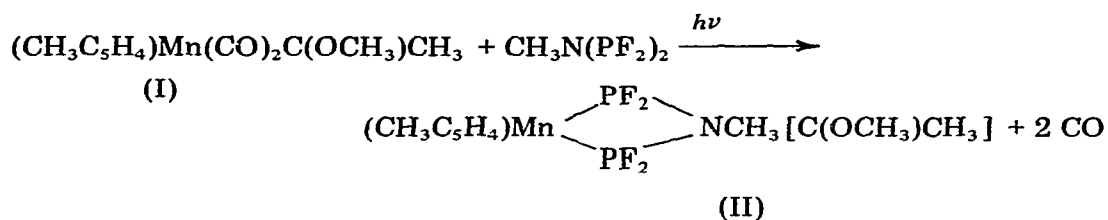
CXII\*.  $\pi$ -METHYLCYCLOPENTADIENYL-METHYLAMINOBISDIFLUOROPHOSPHIN-METHYLMETHOXYCARBEN-MANGAN

ERNST OTTO FISCHER\* und GERHARD BESL

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 5. Juli 1978)

Bisher ist es nicht gelungen, in Übergangsmetallcarbonyl—carben-Komplexen sämtliche noch vorhandenen CO-Gruppen durch Phosphine zu substituieren, wobei der Beitrag, den diese neuen Liganden zur Stabilisierung der Carbenkomplexe leisten könnten, interessiert. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde Methylcyclopentadienyl-dicarbonyl-methylmethoxycarben-mangan (I) in Gegenwart von Methylaminobisdifluorophosphin bei tiefen Temperaturen bestrahlt. Dieses meist zweizählig wirkende Phosphin wurde bereits von King erfolgreich zur Substitution von Carbonylgruppen unter anderem in  $M(\text{CO})_6$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) [2] und  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$  [3] eingesetzt.



II fällt in gelborangen, luftempfindlichen Kristallen an. Es ist keine im Vergleich zu I merklich erhöhte Stabilität zu beobachten. Die Struktur von II konnte durch analytische und spektroskopische Untersuchungen ermittelt werden.

Das IR-Spektrum von II im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich zeigt im Gegensatz zu I (zwei starke Banden gleicher Intensität bei 1945 und 1881  $\text{cm}^{-1}$  in Hexan) keine Absorptionen. Im KBr-Spektrum von II findet sich bei 830  $\text{cm}^{-1}$  eine intensive Bande, die der P—F-Schwingung zugeordnet werden kann.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von I und II treten die erwarteten Signale auf

\*CXI. Mitteilung siehe Ref. 1.

(aufgenommen in Aceton- $d_6$ , Werte rel. Aceton- $d_6$  2.03 ppm): I:  $\delta$  ( $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ): 4.78 (D, rel. Int. 4);  $\delta$  (C(Carben)— $\text{OCH}_3$ ): 4.31 (S, 3);  $\delta$  (C(Carben)— $\text{CH}_3$ ): 2.69 (S, 3);  $\delta$  ( $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ): 1.88 ppm (S, 3). II:  $\delta$  ( $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ): 4.53 (S, 4);  $\delta$  (C(Carben)— $\text{OCH}_3$ ): 3.90 (S, 3);  $\delta$  (C(Carben)— $\text{CH}_3$ ): 2.83 (S, 3);  $\delta$  (N— $\text{CH}_3$ ): 2.66 (T, 3);  $\delta$  ( $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ): 1.90 ppm (S, 3).

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Werte (rel. Aceton- $d_6$  206.5 ppm; Temperatur  $-30^\circ\text{C}$ ) bestätigen die vorgeschlagene Struktur: I:  $\delta$  (C(Carben)): 339.20;  $\delta$  (CO): 234.44;  $\delta$  ( $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ): 104.33, 88.37 und 86.87;  $\delta$  (C(Carben)— $\text{OCH}_3$ ): 62.58;  $\delta$  (C(Carben)— $\text{CH}_3$ ): 45.97;  $\delta$  ( $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ): 13.93 ppm. II:  $\delta$  (C(Carben)): 330.91;  $\delta$  ( $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ): 99.83, 83.97 und 83.64;  $\delta$  (C(Carben)— $\text{OCH}_3$ ): 56.89;  $\delta$  (C(Carben)— $\text{CH}_3$ ): 40.71;  $\delta$  (N— $\text{CH}_3$ ): unter Lösungsmittelsignal;  $\delta$  ( $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ): 14.17 ppm.

### Präparative Vorschrift

Sämtliche Arbeiten sind unter  $\text{N}_2$  mit getrockneten,  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen.

*Methylcyclopentadienyl-dicarbonyl-methylmethoxycarben-mangan (I)*. Die Darstellung erfolgt nach der üblichen Methode [4] durch Umsetzen von 8.3 g (38 mmol)  $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$  mit einer äquimolaren Menge an  $\text{LiCH}_3$  in Ether und anschließender Alkylierung mit  $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ . Gelborange Kristalle (Schmp.  $10^\circ\text{C}$ ). Ausbeute: 6 g (64% bez. auf  $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ). Gef.: C, 53.07; H, 5.22; O, 19.90; Mn, 22.09; Mol.-Masse 248 (massenspektrometrisch).  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Mn}$  ber.: C, 53.24; H, 5.28; O, 19.34; Mn, 22.14; Mol.-Masse 248.16.

*Methylcyclopentadienyl-methylaminobisdifluorosphin-methylmethoxycarben-mangan (II)*. 840 mg (3.4 mmol) I werden in 300 ml Ether gelöst, mit 1 g (6 mmol)  $\text{CH}_3\text{N}(\text{PF}_2)_2$  [5] versetzt und bei  $-50^\circ\text{C}$  unter Rühren so lange mit einer 150 W Quecksilberdampfampe bestrahlt, bis die CO-Entwicklung beendet ist (ca. 3 Stunden). Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Pentan aufgenommen und mit Pentan/Ether (5/1) an Kieselgel bei  $-30^\circ\text{C}$  chromatographiert. Man eluiert eine orange Zone, die II enthält. Nach Abziehen des Pentan/Ether-Gemisches am Vakuum wird die Verbindung aus Pentan umkristallisiert. Gelborange Kristalle (Schmp.  $34^\circ\text{C}$ ). Ausbeute: 1 g (82% bez. auf I). Gef.: C, 33.22; H, 4.54; F, 20.30; N, 3.93; P, 17.74; Mn, 15.24; Mol.-Masse 359 (massenspektrometrisch).  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{F}_4\text{NOP}_2\text{Mn}$ . Ber.: C, 33.45; H, 4.49; F, 21.16; N, 3.90; P, 17.25; Mn, 15.30%. Mol.-Masse 359.12.

### Dank

Wir danken der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Arbeit sowie Herrn Dr. F.R. Kreissl für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen.

### Literatur

- 1 G. Huttner A. Frank, E.O. Fischer und W. Kleine, J. Organometal. Chem., 141 (1977) C17.
- 2 R.B. King und J. Gimeno, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1977) 142.
- 3 R.B. King und K.-N. Chen, Inorg. Chim. Acta, 23 (1977) L19.
- 4 R. Aumann und E.O. Fischer, Chem. Ber., 101 (1968) 954.
- 5 J.F. Nixon, J. Chem. Soc. (A), (1968) 2689.