

REAKTIONEN MIT METALL-KOORDINIERTEN OLEFINEN

IV *. SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON KATIONISCHEN CYCLOPENTADIENYL-MANGAN-ALLYL-KOMPLEXEN

B. BUCHMANN und A. SALZER*

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH 8057 Zürich (Schweiz)

(Eingegangen den 23. Mai 1985)

Summary

The hitherto unknown complexes of the type $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{allyl})]^+$ are obtainable by two routes: (a) by the protonation of the free double bond of $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ (cyclohexadiene) and (b) by the protonation of acyclic allyl alcohol complexes. Reaction with tertiary phosphines leads to metal-coordinated phosphonium salts. All stable complexes were characterised by ^{13}C NMR spectroscopy.

Zusammenfassung

Die bisher unbekanntene Komplexe des Typs $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{Allyl})]^+$ sind auf zwei Wegen zugänglich gemacht worden: (a) durch Protonierung der freien Doppelbindung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ (Cyclohexadien) und (b) durch Protonierung von acyclischen Allylalkoholkomplexen. Reaktion mit tertiären Phosphanen führt zu metall-koordinierten Phosphoniumsalzen. Alle stabilen Komplexe wurden durch ^{13}C -NMR-Spektren charakterisiert.

Einleitung

Allylkomplexe sind von den meisten Übergangsmetallen bekannt; sie finden u.a. auch in der organischen Synthese Verwendung, wo sie durch Reaktion mit Nucleophilen in substituierte Olefine überführt werden können. Kationische Komplexe eignen sich dafür besonders gut, so etwa Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[(\text{Allyl})\text{PdL}_2]^+$ [2], $[(\text{Allyl})\text{Fe}(\text{CO})_4]^+$ [3,4] oder $[\text{CpMo}(\text{CO})(\text{NO})(\text{Allyl})]^+$ [5] [Cp = Cyclopentadienyl]. Unser eigenes Interesse lag dabei bisher bei der Umsetzung dieser Komplexsalze mit tertiären Phosphanen [4] oder Phosphiten

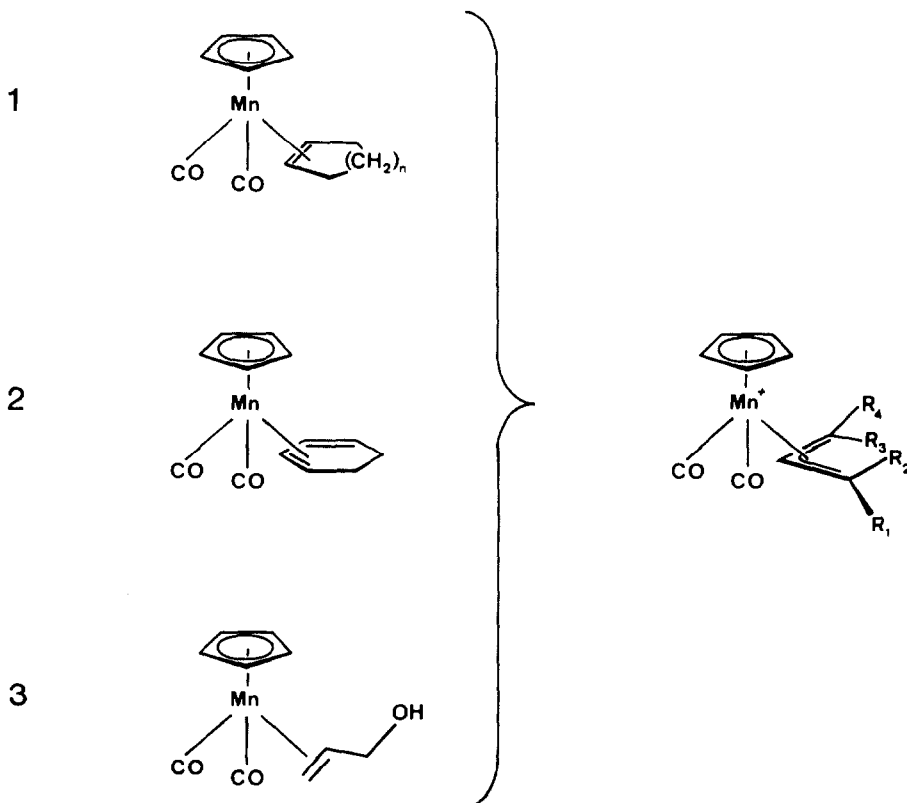
* Für III. Mitteilung siehe [1].

[6], die einen bequemen und regio- sowie stereospezifischen Zugang zu β,γ -ungesättigten Phosphoniumsalzen und Phosphonaten darstellt. Nicht sehr viel weiss man bisher über die Bildung und Reaktivität von kationischen Cyclopentadienyl-Allyl-Komplexen, mit Ausnahme des oben erwähnten Mo-Komplexes [5] und einer Reihe von Verbindungen des allgemeinen Typs $[\text{CpM}(\text{Allyl})\text{L}]^+$ für $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$ [7,8]. Im letzteren Fall hatten die Reaktionen mit Nucleophilen bisher zu keinen identifizierbaren Produkten geführt [9]. Komplexe des Typs $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{Allyl})]^+$ waren bisher nicht dargestellt worden. Wir hatten uns daher zum Ziel gesetzt, Synthesewege für diese Verbindungsklasse auszuarbeiten und ihre Reaktivität zu untersuchen.

Resultate und Diskussion

Als Ausgangspunkt für die Synthesen kamen vor allem die aus $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ resp. $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_3$ photochemisch zugänglichen Olefinkomplexe $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ - (Olefin) [10] in Frage. Wir haben drei generelle Wege getestet, um diese in $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{Allyl})]^+$ -Kationen umzuwandeln:

- (1) Hydridabstraktion aus zyklischen Monoolefinkomplexen
- (2) Protonierung einer freien Doppelbindung eines zyklischen Diolefinkomplexes
- (3) Protonierung der Alkoholfunktion von azyklischen Allylalkoholkomplexen



SCHEMA 1

CpMn(CO)_2 -(Olefin)-Komplexe sind generell auf zwei Wegen zugänglich [10]:

- (a) Durch direkte Bestrahlung von CpMn(CO)_3 in Gegenwart des Olefins
- (b) Durch photochemische Bildung eines labilen Zwischenprodukts $\text{CpMn(CO)}_2\text{L}$ (L = THF, Cycloocten) und anschliessenden thermischen Ligandenaustausch.

Der zweite Weg empfiehlt sich vor allem für Olefine, die selbst photochemisch anregbar sind und so unerwünschte Nebenreaktionen eingehen können. Wir haben deshalb im allgemeinen (ausser zur Darstellung von **7**) den zweiten Weg gewählt, wobei sich sowohl der THF-Komplex (Variante I) als auch der Cyclooctenkomplex (**7**) [11,12] (Variante II) als geeignete Ausgangsmaterialien erwiesen. Die in Tab. 1 gezeigten Olefinkomplexe, die zum Teil bereits beschrieben waren [13,14], sind so problemlos in Ausbeuten zwischen 40–65% erhältlich. Olefine mit elektronenziehenden Substituenten wie Aldehyde oder Ketone ergeben dabei die besten Ausbeuten und die stabilsten Komplexe. Das Arbeiten mit CpMn(CO)_3 ist dabei dem mit $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{Mn(CO)}_3$ vorzuziehen, da die Produkte wesentlich besser kristallisieren.

Keinen Erfolg hatten wir bei der Umsetzung mit Allylhalogeniden oder Allylalkoholen. Bei der Reaktion dieser Olefine mit $\text{CpMn(CO)}_2(\text{THF})$ oder $\text{CpMn(CO)}_2\text{C}_8\text{H}_{14}$ wurde lediglich Zersetzung festgestellt. Auch direkte Bestrahlung von CpMn(CO)_3 in Gegenwart dieser Olefine unter verschiedenen Bedingungen lieferte keine isolierbaren Produkte.

Verbindungen der Allylalkohole sind jedoch ausgehend von den entsprechenden α,β -ungesättigten Aldehyden zugänglich. Nach Reduktion von **1** und **3** mit NaBH_4 entstehen die Komplexe **9** und **10** in mässigen bis guten Ausbeuten. Reduktion von **4** liefert den Alkoholkomplex **11**, der jedoch in Lösung wenig stabil war und deshalb nicht charakterisiert werden konnte. Entsprechende Reduktionen der Ketokomplexe **5** und **6** gelangen dabei unter gleichen Bedingungen nicht; vermutlich ist die Reaktivität der Carbonylfunktion, die in Konjugation zur metallkomplexierten Doppelbindung steht, stark reduziert.

Alle stabilen Olefinkomplexe, die wir als Ausgangssubstanzen für die weiteren Synthesen hergestellt haben, wurden durch ^{13}C -NMR-Spektren sowie ihre $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen charakterisiert (Tab. 1). Dies schliesst auch die bereits früher beschriebenen Komplexe ein, da auch von diesen in der Literatur keine ^{13}C -Messdaten vorhanden waren. Die Zuordnung der Signale beruht auf Entkopplungsexperimenten und unter Anwendung allgemeiner Kriterien zur Zuordnung von Kernresonanzsignalen metallorganischer Verbindungen [15].



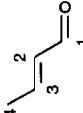


Eine Reihe von zyklischen Di- und Triolefinkomplexen reagieren mit Triphenylmethyl-tetrafluorborat CPh_3BF_4 unter Hydridabstraktion zu kationischen Dienyl- und Trienylkomplexen [16]. Grundsätzlich war nicht auszuschliessen, dass auch Monoolefinkomplexe in gleicher Weise reagieren könnten. Bei Umsetzung des Cycloolefinkomplexes **7** konnten wir jedoch keine solche Reaktion feststellen, obwohl Cyclooctenylkomplexe durchaus bekannt sind [5,14]. Dieser Weg zu Mangan-Allylkomplexen schien also aussichtslos.

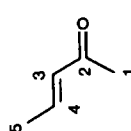
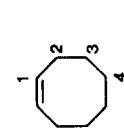
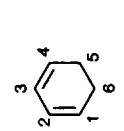
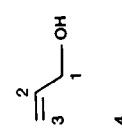
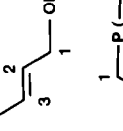
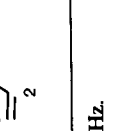
Die zweite Methode, e.g. Protonierung einer nicht-komplexierten Doppelbindung, scheint dagegen generell durchführbar. Bei Umsetzung des Cyclohexadienkomplexes **8** mit HBF_4 in Propionsäureanhydrid lässt sich der Cyclohexenylkomplex $[\text{CpMn(CO)}_2(\text{C}_6\text{H}_9)]^+$ (**13**) in nahezu quantitativer Ausbeute isolieren (Tab. 2). Er erwies sich jedoch als nur mässig stabil, sodass befriedigende Elementaranalysen nur von frisch zubereiteten Proben erhalten wurden.

Auch der dritte Weg erwies sich als erfolgreich. Bei Protonierung der Alkohol-

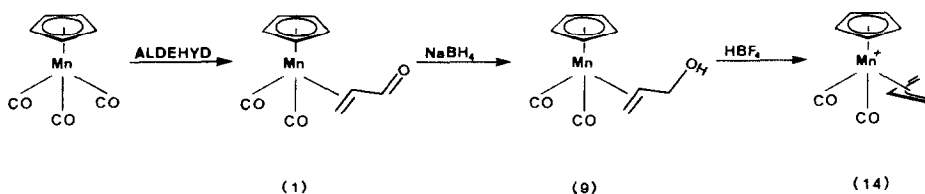
TABELLE 1

$^{13}\text{C-NMR-}$ UND $\text{IR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN } \text{C}_5\text{H}_4\text{RMn(CO)}_2\text{L (in Aceton-}d_6\text{, rauschentkoppelt, chemische Verschiebung in ppm relativ zu TMS, } \nu(\text{CO})\text{-Daten (cm}^{-1}\text{) in n-Hexan)}$

R = (Nr.)	Ligand L	Cp	C-olef.	C-aliph.	C=O	$\nu(\text{CO})$	Ausbeute (%)	
							Var. I	Var. II
H (1)		86.3	54.6 (2) 41.1 (3)		196.2 (2)	1684, 1926 1983 (Toluen)	52	91
CH_3 (2)		84.2, 84.5 85.5, 101.3	54.3 (2) 41.3 (3)	12.9 (CH_3)	196.8 (1)	1683 1922 1979 (Toluen)	50	52
H (3)		86.2	62.7 65.2 (2,3)	22.1 (4)	193.2 (1)	1688 1925 1980	-	65
H (4)		85.4	46.5 (3) 73.9 (2)	19.1 (4)	192.1 (1)	1683 1935 1983	-	64
CH_3 (5)		85.2, 85.5 85.9, 101.3	27.6 (4) 52.1 (3)	12.9 (CH_3) 38.4 (1)	206.1 (2)	1678 1925 1980	42	-

H (6)		87.1	58.1 60.1 (3,4)	22.4 28.2 (1,5)	203.7 (2)	1679 1923 1973	-	58
H (7)		84.1	60.5	26.5 30.5 32.6	-	1905 1964	61	-
H (8)		84.6	47.7 54.7 (1,2) 124.7 129.7 (3,4)	21.2 27.2 (5,6)	-	1911 1968	28	-
H (9)		85.1	59.1 (2) 39.3 (3)	68.3 (1)	-	1918 1973	-	-
H (10)		84.9	62.8 65.7 (2,3)	24.2 (4) 69.4 (1)	-	1910 1970	-	-
H (12)		86.1	41.6 45.7 (2,3)	25.7 (1) [34] ^a 21.0 (4) [41] ^a 17.2 (5)	-	1904 1969	-	-

^a *J*(P-C) in Hz.



SCHEMA 2

komplexe **9**, **10** und **11** mit HBF_4 wurden die entsprechenden Allylkomplexe **14**–**16** als mikrokristalline, hellgelbe Festkörper in sehr guten Ausbeuten isoliert.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bestätigen das Vorliegen eines η^3 -komplexierten Allylliganden (Tab. 2). Diese Allylkomplexe erweisen sich als wesentlich stabiler: in polaren Lösungsmitteln sind sie unzersetzt lösbar; lediglich in Wasser wird die langsame Rückbildung des Alkoholkomplexes beobachtet. Die Festkörper sind nur mässig luftempfindlich und unter Licht- und Luftausschluss monatelang haltbar.

Von der Reaktivität dieser Komplexe interessierte uns vor allem die Umsetzung mit tertiären Phosphanen. Tatsächlich beobachtet man eine rasche Reaktion von **14** mit PPh_3 schon bei tiefen Temperaturen (-30°C) und nach Ausfällen mit Ether wird ein hellgelber Festkörper der erwarteten analytischen Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{P(C}_6\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$ (**17**) isoliert. Beim Versuch, von diesem Salz ein Kernresonanzspektrum aufzunehmen, zersetzte sich **17** jedoch sehr rasch in allen polaren Lösungsmitteln, wobei die Farbe der Lösung rasch von grün nach blau und schliesslich nach gelb wechselte. Aus den Zersetzungsprodukten konnten keine unkomplexierten Phosphoniumsalze isoliert werden.

Bei Umsetzung mit Triisopropylphosphan wurde dagegen ein stabiles Additionsprodukt isoliert, von dem IR- und NMR-Messungen vorgenommen werden konnten (Tab. 1). Sie bestätigen das Vorliegen eines komplexgebundenen Allylphosphoniumsalzes. Durch längeres Kochen mit überschüssigem Triisopropylphosphan in THF konnten wir schliesslich ein freies Phosphoniumsalz als Gemisch der zwei möglichen Isomeren von 1-Allyl-triisopropylphosphonium-tetrafluoroborat in mässigen Ausbeuten isolieren. Dies ergibt sich aus dem Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (bei 200 MHz) mit den Spektren authentischer Proben und Entkopplungsexperimenten.

Die Synthese von ungesättigten Phosphoniumsalzen auf diesen Weg erweist sich somit als zwar möglich, jedoch in jeder Hinsicht dem Weg über $[(\text{Allyl})\text{Fe(CO)}_4]^+$ -Komplexe unterlegen.

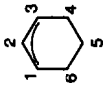



Bei Umsetzung von **14** oder **15** mit Lithiumiodid tritt zwar sofortige CO-Entwicklung ein, stabile Komplexe der Zusammensetzung $\text{CpMn(CO(I))}(\text{Allyl})$ (analog etwa zu $\text{CpCo(I)}(\text{Allyl})$) lassen sich auf diesem Wege nicht isolieren.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass kationische (Allyl)(Dicarbonyl)(Cyclopentadienyl)mangankomplexe auf zwei Wegen darstellbar sind und ausreichende Stabilität besitzen, in ihrer Reaktivität gegenüber Nukleophilen jedoch nur wenig Variationsmöglichkeiten zulassen.

Untersuchungen über die Verwendung der Crotonaldehyd- und Acroleinkomplexe für Kondensationsreaktionen analog den Reaktionen, die wir kürzlich am (Sorbinaldehyd) Fe(CO)_3 ausgeführt haben [1], sind zur Zeit im Gange.

TABELLE 2

¹³C-NMR- UND IR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER ALLYLKOMPLEXE [C₅H₅Mn(CO)₂(Allyl)]BF₄ (in Nitromethan-d₃, rauschentkoppelt, chemische Verschiebung in ppm relativ zu TMS, $\nu(\text{CO})$ Daten in CH₂Cl₂ (cm⁻¹))

Komplex	Ligand	Cp	C-olef.	C-aliph.	$\nu(\text{CO})$
13		93.1	84.8 (2) 72.3 (1,3)	23.8 (4,6) 19.6 (5)	1988, 2032
14		92.8	82.6 (2) 61.0 (1,3)	–	2050, 2008, 1998
15		92.6	92.2 (2) 82.6 (3) 54.5 (1)	20.2 (4)	2010, 2052
16		92.6	112.2 (2) 62.5 (1)	22.5 (3)	2017, 2054

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman IR 12, die ¹³C-NMR-Spektren wurden mit einem Varian XL 100, die ¹H-NMR-Spektren mit einem Varian XL 200 aufgenommen. Für die photochemischen Reaktionen wurde eine Bestrahlungsapparatur mit einer 150 W Quecksilberhochdrucklampe verwendet.

Allgemeine Darstellungsmethode der Komplexe nach Variante I

1.5 g CpMn(CO)₃ wurde in 300–400 ml THF gelöst und während ca. 2 h bestrahlt. Das Reaktionsgefäß wurde mittels einer Kühlfingers gekühlt und zusätzlich in ein Eisbad getaucht. Nachdem keine Bande des Edukts im IR mehr sichtbar war, wurde die Lampe abgeschaltet und die Lösung mit einem 10-fachen Überschuss des Liganden versetzt und noch 2–4 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei hellte sich die rote Lösung langsam auf. Lösungsmittel und überschüssiger Ligand wurden am Wasserstrahlvakuum- und dann Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und filtriert. Nach Zusatz von Hexan wurden die Lösungen bei –30°C auskristallisiert, filtriert und getrocknet. Ausbeuten siehe Tab. 1.

Allgemeine Darstellungsmethode nach Variante II

Eine bestimmte Menge des Komplexes CpMn(CO)₂C₈H₁₄ [11] (0.8–1.2 g) wurde in 30 ml Hexan gelöst und mit einem 10-fachen Überschuss des Liganden versetzt. Die Lösung wurde 4–5 h am Rückfluss gekocht und dann am Vakuum vom überschüssigen Liganden und Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen, filtriert und mit Hexan versetzt. Umkristallisation bei –30°C wie oben. Ausbeute Tab. 1.

Reduktion der Aldehydkomplexe 1, 3 und 4

0.6 g des Komplexes **1**, **3** oder **4** wurden in einem Gemisch von 30 ml Methanol und 10 ml H₂O suspendiert. Darauf wurde die Lösung in einem Eisbad gekühlt. Nach Zugabe von 0.2 g NaBH₄ wurde zuerst 3 h bei 0°C und noch 3 h bei RT gerührt. Danach wurde Methanol abgezogen, die Wasserphase gegen Ether ausgeschüttelt und die Etherphase mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde aus Hexan umkristallisiert. Ausbeute **9** 63%; **10** 42% und **11** 38%.

Protonierung der Komplexe 8, 9, 10 und 11

0.2–0.5 g der Komplexe **8**, **9**, **10** oder **11** wurde in 2 ml Propionsäureanhydrid gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Eine äquimolare Menge 50% HBF₄ gelöst in 1 ml Propionsäureanhydrid wurde langsam zugetropft. Nach 5 min Rühren wurde mit 75 ml Ether versetzt und der entstandene hellgelbe Niederschlag abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute 95%.

14. ¹H-NMR, (Aceton-*d*₆, ppm rel. zu TMS): C₅H₅ 5.57 (s, 5H), H¹(*anti*) 2.43 (d, 2H, *J*_{1,3} 11 Hz), H²(*syn*) 4.52 (d, 2H), *J*_{2,3} 8 Hz), H³ 5.99 (m, 1H). Gef.: C, 39.90; H, 3.36; F, 24.77; Mn, 17.95. C₁₀H₁₀BF₄MnO₂ ber.: C, 39.52; H, 3.32; F, 25.00; Mn, 18.07%.

13. ¹H-NMR (Nitromethan-*d*₃, ppm): C₅H₅ 5.57 (s, 5H), H¹ 5.83 (t, 1H, *J*_{1,2} = 6.5 Hz) H² 5.45 (m, 2H), H³ 2.09 (m, 2H), H⁴ 2.43 (m, 2H), H⁵ 1.35 (m, 2H). Gef.: C, 45.36; H, 4.20; F, 21.84. C₁₃H₁₄BF₄MNO₂ ber.: C, 45.38; H, 4.10; F, 22.09%.

Bildung der Phosphoniumaddukte 12 und 17

0.4 g (0.0013 Mol) **14** wurden in 4 ml Methylenchlorid suspendiert. Nach Zugabe von 0.8 g (0.003 Mol) Triphenylphosphan bildete sich rasch eine klare orange Lösung, aus der durch Zugabe von 75 ml Ether das Phosphoniumaddukt **17** als gelbes, mikrokristallines Pulver ausgefällt wurde.

17. Gef.: C, 59.22; H, 4.53; F, 13.51; Mn, 9.49. $C_{28}H_{29}BF_4MnO_2P$ ber.: C, 59.39; H, 4.45; F, 13.42; Mn, 9.70%.

Die gleiche Reaktion mit Triisopropylphosphin ergab den Komplex **12**.

12. Gef.: C, 50.51; H, 7.17; F, 18.37. $C_{17}H_{31}BF_4MnO_2P$ ber.: C, 50.02; H, 7.65; F, 18.62%.

Dank

Herrn dipl. chem. A. Hafner danken wir für die Aufnahme der 1H - und ^{13}C -Spektren. Der Schweizerische Nationalfonds unterstützte diese Untersuchungen (Projekt Nr.: 2.165-0.83).

Literatur

- 1 A. Hafner, W. von Philipsborn und A. Salzer, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 126.
- 2 B.M. Trost, *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 385.
- 3 T.H. Whitesides, R.W. Arhart und R.W. Slaven, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5792.
- 4 A. Salzer und A. Hafner, *Helv. Chim. Acta*, 66 (1983) 1774.
- 5 J. Faller und K.H. Chao, *Organometallics*, 3 (1984) 927.
- 6 A. Hafner, W. von Philipsborn und A. Salzer, unveröffentlicht.
- 7 E.O. Fischer und R.D. Fischer, *Z. Naturforsch. B*, 16 (1961) 475.
- 8 P. Powell und L.J. Russell, *J. Organomet. Chem.*, 129 (1977) 415.
- 9 T. Aviles und M.L.H. Green *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.* (1979) 1116.
- 10 E.O. Fischer und M. Herberhold, *Essays in Coordination Chemistry, Exp. Suppl. IX*, Birkhäuser, Basel (1964) 259.
- 11 G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, Vol. 3, Enke, Stuttgart (1981) 1887.
- 12 I.S. Butler, N.J. Coville und A.E. Fenster, *Inorg. Synth.*, 16 (1976) 53.
- 13 M. Giffard, E. Gentric, D. Touchard und P. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.*, 129 (1977) 371.
- 14 M. Herberhold, *Metal π -Complexes*, Vol. II, part 1, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1972.
- 15 B.E. Mann und B.F. Taylor, *^{13}C -NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1981.
- 16 M.A. Haas, *Organomet. Chem. Rev. (A)*, 4 (1969) 307.