

KOMPLEXCHEMIE REAKTIVER ORGANISCHER VERBINDUNGEN

VIII*. ÜBER DIE BILDUNG VON μ -CARBIN- UND π -ALKIN-KOMPLEXEN AUS MERCURIERTEN DIAZOVERBINDUNGEN

WOLFGANG A. HERRMANN

Chemisches Institut der Universität Regensburg, D-8400 Regensburg 1, Universitätsstrasse 31 (B. R. D.)

(Eingegangen den 7. März 1975)

Summary

Pentacarbonylmanganese bromide reacts with α -diazomercurials to form binuclear carbonylmanganese complexes, ethoxycarbonylcarbyne and t-butoxycarbonylcarbyne, respectively, acting as neutral three-electron bridging ligands. Octahedral, disubstituted carbonyl complexes are also described, the IR spectra of which show the two ligands ROCC \equiv CCOOR and HgBr to be in *cis* positions; the ^1H NMR spectra establish a hindered rotation of the alkyne ligand around the bond axis to the central metal. As a result of mercury insertion into the manganese—bromine bond of pentacarbonylmanganese bromide, pentacarbonylmanganese mercuric bromide is formed which is shown by IR and mass spectra to have a monomeric structure.

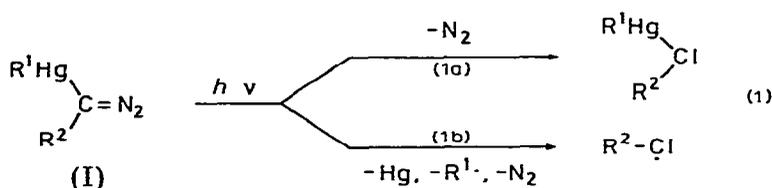
Zusammenfassung

Pentacarbonylmanganbromid reagiert mit α -Diazoquecksilber-Verbindungen unter Bildung von zweikernigen Carbonylmangan-Komplexen, in denen Äthoxycarbonylcarbin bzw. t-Butoxycarbonylcarbin als neutrale Dreielektronen-Brückenliganden fungieren. Daneben werden oktaedrische, disubstituierte Carbonyl-Komplexe beschrieben, deren IR-Spektren die *cis*-Orientierung der beiden Liganden ROCC \equiv CCOOR sowie HgBr erweisen, während die ^1H -NMR-Spektren darüberhinaus eine behinderte Drehbarkeit der Alkin-Liganden um deren Bindungsachse zum Zentralmetall belegen. Als Ergebnis einer Quecksilber-Insertion in die Mangan—Brom-Bindung von Pentacarbonylmanganbromid tritt Pentacarbonyl-manganquecksilberbromid auf, dem aufgrund seines IR- sowie Massenspektrums eine monomere Struktur zukommt.

* VII. Mitteilung: Ref. 1.

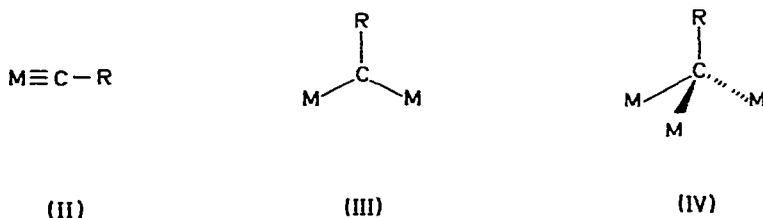
Einleitung

Die α -metallierten Diazoverbindungen der aliphatische Reihe gewinnen in jüngster Zeit als Vorstufen für Heterocarbone immer grössere Bedeutung [2-5,7] (Gl. 1a). Darüberhinaus wurde für Diazo-Quecksilber-Derivate I vereinzelt auch die intermediäre Bildung der zugrundeliegenden Carbene postuliert [6-8] (Gl. 1b). Sofern diese als Zwischenstufen überhaupt auftreten, reagieren sie infolge ihrer extrem hohen Reaktivität sofort mit anderen Reaktionspartnern, wie z.B. Cyclohexen [6] oder *cis*- und *trans*-Buten [7], ab und entziehen sich auf diese Weise ihrer unmittelbaren Untersuchung. Die Darstellung der ersten Übergangsmetall-Komplexe mit Dreifachbindungen zwischen *sp*-hybridisierten Kohlenstoffatomen und den Zentralmetallen Chrom, Molybdän und Wolfram eröffnete eine neue Arbeitsrichtung der metallorganischen Chemie, die umso attraktiver erscheint, als sie eine Vielfalt von Reaktionsmöglichkeiten zum genaueren Studium der Chemie (komplexierter) Carbene anbietet [9-11].



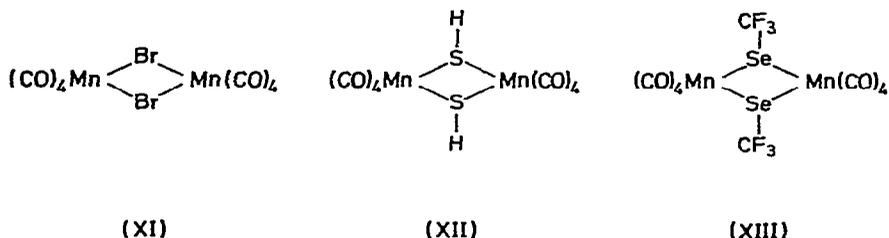
Im Zuge ihrer Komplexstabilisierung können Carbene drei prinzipiell verschiedene Strukturtypen ausbilden:

1. Ist das Carbin (Methylidin) über sein *sp*-hybridisiertes Kohlenstoffatom an ein Metallatom koordiniert, so kommt es zum Aufbau einer Struktur II, für die eine Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung charakteristisch ist.
2. Wirkt ein Fragment C-R als einfacher Brückenligand, so muss es in einer Struktur III zwei Metallatome über ein annähernd *sp*²-hybridisiertes μ -C-Atom miteinander verknüpfen.
3. Bei einer in IV vorliegenden Koordination an drei Metallatome befindet sich das (nahezu) *sp*³-hybridisierte koordinierte Kohlenstoffatom in (verzerrt) tetraedrischer Umgebung.



Während vom Strukturtyp IV mit Kohlenstoff-Dreifachbrücke (μ_3 -Alkyldin-Komplexe) insbesondere in der Chemie der Kobaltcarbonyle zahlreiche Beispiele bekannt sind [12], wurden die dem einkernigen Typ II zugehörigen Verbindungen in Analogie zu "Carben-Komplexen" sowie aufgrund der an "Alkin" erinnernden $\text{M}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung als "Carbin-Komplexe" bezeichnet [10]. Ein kürzlich beschriebenes metallorganisches Abfangprodukt von Äthoxycarbo-

sprechend weisen die Spektren beider Verbindungen jeweils vier Banden im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen auf (Tabelle 1). Darüberhinaus macht der Vergleich mit den strukturell bereits anderweitig abgesicherten Komplexen XI [15-17], XII [18] und XIII [19,20] eine gute Übereinstimmung der Infrarot-Spektren hinsichtlich der Frequenzlagen sowie der Intensitäten der CO-Valenzschwingungen deutlich (Tabelle 1). Ausgehend von dieser Analogie ist für VIIa und VIIb eine der Stammverbindung $[(\text{CO})_4\text{MnBr}]_2$ (XI) entsprechende Geometrie zu postulieren. Unter Zugrundelegung der Röntgenstrukturdaten von XI [21] bedeutet dies, dass die acht CO-Gruppen die äusseren Ecken zweier über eine Kante verknüpfter, nahezu regulärer Oktaeder besetzen, während die beiden näherungsweise sp^2 -hybridisierten Carbin-Kohlenstoffatome die den beiden Polyedern gemeinsamen Ecken einnehmen.



Hiermit ist auch das Aussehen des Raman-Spektrums von VIIa vereinbar: Die zahlenmässig vorausberechneten vier CO-Valenzschwingungsbanden (Festkörper) liegen bei 2090 vs (B_{2g}), 1999 vs (B_{1g}), 1954 m (A_g [a]) und 1935 m cm^{-1} (A_g [b]). Sie koinzidieren nicht mit infrarot-aktiven Absorptionen (Tabelle 1), womit das aus der Zentrosymmetrie des D_{2h} -Modells von VIIa ableitbare Alternativverbot erfüllt und ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen koordinierter Carbine vorhanden ist.

Aufgrund der analytisch ermittelten Summenformeln von VIIa bzw. VIIb muss allerdings noch eine weitere Strukturmöglichkeit prinzipiell erwogen werden: Sie basiert auf der Vorstellung, dass die beiden Carbin-Einheiten zum entsprechenden Acetylen-Derivat dimerisiert sein könnten, um in dieser Form eine Brücke zwischen den beiden Mangan-Atomen auszubilden. Überträgt man in diesem Zusammenhang die über formal entsprechende, von Dicobaltoctacarbonyl

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE INFRAROT-DATEN DER KOMPLEXE VIIa UND VIIb SOWIE DER ISO-STRUKTURELLEN VERBINDUNGEN XI, XII UND XIII (in cm^{-1})

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ -Frequenzen				$\nu(\text{CO}_2\text{R})$ -Frequenzen ^c
	B_{3u} ^a	B_{1u}	B_{3u} ^b	B_{2u}	
VIIa ^a	2076 m	2004 vs	1993 s-vs	1956 vs	1558 m, 1542 w-m
VIIa ^c	2079 s	1990 vs, (sh)	1980 vs	1934 vs	
VIIb ^a	2075 m	2003 vs	1992 s-vs	1954 vs	1538 m
XI [17] ^b	2098 m	2042 s	2008 s	1975 vs	—
XII [18] ^a	2077 m	2018 vs	2004 vs	1972 vs	—
XIII [19] ^c	2100 s	2060 vs	2020 vs	1955 vs	—

^a In n-Hexan. ^b In Chloroform. ^c Als KBr-Pressung. ^d In Tetrachlorkohlenstoff.

TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN DER MANGAN-KOMPLEXE VIIa, VIIb, Xa UND Xb^a

Verbindung	$\tau(\text{CH}_2)$	$\tau(\text{CH}_3)$	$\tau(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$
VIIa	45,63 (2)	38,65 (3)	—
VIIb	—	—	18,52
Xa	45,63 (2) und 45,67 (2)	38,60 (3) und 38,65 (3)	—
Xb	—	—	18,42 ^b und 18,53 ^b

^a Gerät VARIAN T 60 (Messfrequenz 60 MHz); hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten: Multiplizitäten; Werte in Klammern: rel. Intensitäten. Aufgenommen in Deuteriochloroform; Standard: int.-TMS. ^b Beide Signale besitzen die gleiche Intensität.

abgeleitete Alkin-Komplexe $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{RC}\equiv\text{CR})$ bekannten Strukturdaten auf den hier zu diskutierenden Fall, so würde für VIIa und VIIb eine lokale Molekülsymmetrie C_{2v} resultieren [12,22,23]. Die dann zu erwartende Anzahl von CO-Valenzschwingungsbanden (IR-aktiv: 7; Raman-aktiv: 5) widerspricht indessen den Spektralbefunden, welche gleichzeitig die Alternativstruktur koordinierter Acetylendicarbonsäuredialkylester ausschliessen.

Als zusätzliches, wenngleich keinesfalls beweiskräftiges Argument für den Strukturvorschlag kann die annähernde Dipollosigkeit von VIIa herangezogen werden ($\mu = 0.18 \pm 0.15$ Debye; Cyclohexan; 25°C), für deren Interpretation sich die hochsymmetrische Ladungsverteilung im Molekül anbietet.

Im Vergleich zu den IR- und Raman-Spektren ist die Aussagekraft der ¹H-NMR-Spektren von VIIa und VIIb wesentlich geringer (Tabelle 2). Eine kernresonanzspektroskopisch eventuell fassbare sterische Behinderung der bei Normalbedingungen gewährleisteten freien Rotation der Estergruppen um die C—C-Bindungsachsen konnte durch Temperaturerniedrigung der Messlösung (CD_2Cl_2) bis -70°C nicht beobachtet werden.

Die Massenspektren erbringen schliesslich eine unabhängige Bestätigung der Zusammensetzung von VIIa bzw. VIIb. Typisch für das Fragmentierungsverhalten von Metallcarbonylen werden zunächst die komplexgebundenen CO-Gruppen im wesentlichen schrittweise, vereinzelt aber auch synchron eliminiert. Beim Durchlaufen der Sequenz $M - n \text{ CO}$ ($n = 1-8$) ist wie im Massenspektrum des strukturanalogen Carbonylbromids (XI) [24] die Intensität des dem Fragment-Ion $M - \text{CO}$ zugehörigen Peaks (VIIa: $m/e = 476$; VIIb: $m/e = 532$) vernachlässigbar klein. Dagegen rufen die carbonylfreien Bruchstücke M_2L_2 stets sehr intensive Signale in den Spektren hervor (VIIa: $L = \mu\text{-CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; VIIb: $L = \mu\text{-CCO}_2\text{-t-C}_4\text{H}_9$; XI: $L = \mu\text{-Br}$). Die darauffolgende Fragmentierung führt zum Verlust der beiden Ester-Carbonylgruppen, dem sich ligandenspezifische Abspaltungen anschliessen oder überlagern. Für eine denkbare thermische Dimerisierung der Carbin-Reste zum entsprechenden Alkin findet sich in den Massenspektren kein Hinweis, da die zugehörigen Molekül-Peaks ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$: $m/e = 170$; $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{-t-C}_4\text{H}_9$: $m/e = 226$) nicht auftreten. Zusammen mit den für die Absicherung der angegebenen Übergänge notwendigen "metastabilen" Peaks sind in Tabelle 3 die charakteristischen Fragmente des massenspektroskopischen Zerfalls von VIIa und VIIb aufgeführt.

2. Alkin-substituierte Carbonylmangan-Komplexe

Neben den Zweikernkomplexen VIIa bzw. VIIb entstehen nach Gl. 2 auch

TABELLE 3
 MASSENSPEKTREN DER KOMPLEXE VIIa UND VIIb^a

VIIa ^b			VIIb ^c					
m/e	rel. Int. (%)	m*	Übergang von → nach	m/e	rel. Int. (%)	m*	Übergang von → nach	Zuordnung
504	69			560	43			[M] ⁺
448	8	398,2	504 → 448	504	9	477,5	532 → 504	[M - 2 CO] ⁺
420	29	393,8	448 → 420	476	16	449,6	504 → 476	[M - 3 CO] ⁺
		350,0	504 → 420			404,6	560 → 476	
392	62	365,9	420 → 392	448	87	421,7	476 → 448	[M - 4 CO] ⁺
364	100	338,0	392 → 364	420	97	393,8	448 → 420	[M - 5 CO] ⁺
336	15	310,2	364 → 336	392	23	365,9	420 → 392	[M - 6 CO] ⁺
						343,0	448 → 392	
						288,8	532 → 392	
308	79	282,3	336 → 308	364	44	338,0	392 → 364	[M - 7 CO] ⁺
		260,6	364 → 308			315,5	402 → 364	
280	81	254,5	308 → 280	336	100	310,2	364 → 336	[M - 8 CO] ⁺ ≡ [M*] ⁺
252	41	226,8	280 → 252	308	23	282,3	336 → 308	[M* - CO] ⁺
224	4	199,1	252 → 224	280	38	233,3	336 → 280	[M* - 2 CO] ⁺
						254,6	308 → 280	
208	24	171,8	252 → 208					[M* - CO - CO] ⁺
180	16	155,8	208 → 180					[M* - CO - CO - C ₂ H ₄] ⁺
55	20			55	16			Mn ⁺

^a Gerät VARIAN MAT CH 5; nom. P = 70 eV; Ionenquellentemp. 40-60°C. ^b T_E = 120°C. ^c T_E = 130°C.

TABELLE 4

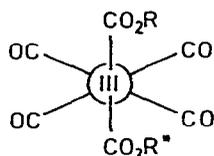
CHARAKTERISTISCHE INFRAROT-DATEN DER KOMPLEXE VIII, Xa UND Xb (in cm^{-1})

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ -Frequenzen	$\nu(\text{CO}_2\text{R})$ -Frequenzen	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Frequenzen ^a
VIII ^a	2103 vs, 2022 vs, 2003 vs, 1980 vs	—	—
VIII [30] ^a	2103 s, 2026 vs, 2000 vs, 1975 vs	—	—
VIII ^b	2108 vs, 2020 vs	—	—
VIII [30] ^c	2110 vs, 2017 vs	—	—
Xa ^d	2091 m, 2005 vs, 1968 m (sh), 1964 s-vs	1576 m	1672 m
Xb ^d	2090 s, 2005 vs, 1966 s (sh), 1960 vs	1567 m	1696 m-s

^a Als KBr-Pressling. ^b In Chloroform. ^c In Aceton. ^d In n-Hexan.

die Koordinationsverbindungen Xa bzw. Xb. Die Elementaranalysen, die osmotrisch ermittelten Molekülmassen sowie die spektroskopischen Befunde lassen sich nur dahingehend interpretieren, dass in Xa und Xb monomere Pentacarbonylmanganbromid-Derivate vom Typ $(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{HgBr})(\text{ROCC}\equiv\text{CCOOR})$ vorliegen (Xa, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; Xb, $\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$).

Für die Struktur der Alkin-Komplexe kommen zwei, sich aus dem Substitutionstyp $\text{M}(\text{L}^1)_4(\text{L}^2)(\text{L}^3)$ ergebende Möglichkeiten in Frage: Die voneinander verschiedenen Liganden $\text{L}^2 = \text{ROCC}\equiv\text{CCOOR}$ und $\text{L}^3 = \text{HgBr}$ können im oktaedrischen Koordinationspolyeder entweder *cis*- oder *trans*-Positionen zueinander einnehmen. Eine eindeutige Alternativentscheidung erbringen bereits die Infrarot-Spektren (Tabelle 4): Während die mit einer *trans*-Anordnung verknüpfte lokale Symmetrie D_{4h} zwei Banden im Valenzschwingungsbereich terminaler, metallgebundener Carbonylgruppen hervorrufen müsste, sind für das *cis*-Isomere (Punktgruppe C_{2v}) vier Absorptionen zu erwarten, die sowohl für Xa als auch für Xb gefunden werden. Im Einklang mit Ergebnissen über die zahlreichen, infrarotspektroskopisch untersuchten Acetylenkomplexe mit anderen Zentralmetallen erscheinen die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen auch bei Xa und Xb um etwa



trans $\Rightarrow \tau_{\text{R}} = \tau_{\text{R}^*} (\text{R}=\text{R}^*)$



cis $\Leftrightarrow \tau_{\text{R}} \neq \tau_{\text{R}^*} (\text{R}=\text{R}^*)$

Fig. 1. Projektionsformeln von Verbindungen des Typs $\text{M}(\text{L}^1)_4(\text{L}^2)(\text{L}^3)$, z.B. Xa und Xb.

150 cm⁻¹ niedriger als in den nicht komplexierten Acetylendicarbonsäuredialkylester-Liganden [25-29] (Tabelle 4).

Einen weiteren Beweis für die *cis*-Orientierung von L² und L³ erbringen die ¹H-NMR-Spektren, in denen alle Protonensignale der freien Liganden verdoppelt auftreten (Tabelle 2). Magnetische Nichtäquivalenz kann nämlich am vorliegenden System dann und nur dann auftreten, wenn die beiden folgenden Bedingungen gleichzeitig erfüllt sind: 1. L² und L³ dürfen sich nicht in *trans*-Positionen gegenüberstehen, und 2. die Drehbarkeit des zum starren Liganden HgBr *cis*-ständigen π -Alkins um dessen Bindungsachse zum Zentralmetall muss in der NMR-Zeitskala eingeschränkt sein (Fig. 1).

Ein Zusammenfallen der Signale kann bei Temperaturerhöhung der Probenlösung (Toluol-*d*₈) bis etwa +90°C nicht festgestellt werden, was als Indiz für das starke π -Akzeptorvermögen der Dicarbonsäureester VIa und VIb angesehen werden kann [28].

Für die Massenspektren von Xa bzw. Xb sind neben dem Auftreten der Molekül-Peaks bei *m/e* = 618 bzw. *m/e* = 675 (²⁰²Hg) die Eliminierungsschritte $[M - n \text{ CO}]^+$ (*n* = 1-4) charakteristisch.

3. Quecksilber-Insertion in die Mn-Br-Bindung

Die ebenfalls nach Gl. 2 erfolgende Bildung von Pentacarbonylmanganquecksilberbromid VIII ist formal das Ergebnis einer Quecksilber-Insertion in die Metall-Halogen-Bindung der Ausgangsverbindung V. Die analytische Zusammensetzung (Tabelle 6) sowie die Infrarot-Spektren (Tabelle 4) von VIII stimmen mit einer von Hieber und Schropp Jr. beschriebenen Addukt-Verbindung überein, welcher aufgrund IR-spektroskopischer Argumente die Formel $[(\text{CO})_5\text{Mn}]_2\text{Hg}\cdot\text{HgBr}_2$ zugeschrieben wurde [30]. Nachdem bereits das IR-Spektrum einer neueren Interpretation zufolge einem monomeren Molekül $(\text{CO})_5\text{-MnHgBr}$ nicht zu widersprechen scheint [31], tritt das nunmehr vorliegende Massenspektrum ebenfalls einer Addukt-Formulierung entgegen (Tabelle 5). Für diese sollte man nämlich erwarten, dass die leicht flüchtige Komponente $[(\text{CO})_5\text{Mn}]_2\text{Hg}$ das von ihr bekannte, vom relativ intensiven Molekül-Ion (*m/e* =

TABELLE 5

MASSENSPEKTRUM VON PENTACARBONYLMANGANQUECKSILBERBROMID (VIII)^a

<i>m/e</i> ^b	Zuordnung
476	$[M]^+$
397	$[M - \text{Br}]^+$
274	$[M - \text{Hg}]^+ \equiv [\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]^+$
195	$[M - \text{HgBr}]^+ \equiv [M^*]^+$
202	Hg^+
167	$[M^* - \text{CO}]^+$
139	$[M^* - 2 \text{ CO}]^+$
111	$[M^* - 3 \text{ CO}]^+$
83	$[M^* - 4 \text{ CO}]^+$
55	$[M^* - 5 \text{ CO}]^+ \equiv \text{Mn}^+$

^a Gerät VARIAN MAT CH 5; Direkteinlass bei 95°C; Ionenquellentemp. 80°C; nom. *P* = 70 eV. ^b Bzgl. ²⁰²Hg und ⁷⁹Br.

592) ausgehende Fragmentierungsmuster ergibt, wofür es im Spektrum von VIII keinerlei Anzeichen gibt (vgl. [32]).

Bemerkenswerterweise findet sich im Massenspektrum von VIII kein Anhaltspunkt dafür, dass der einleitenden HgBr-Eliminierung aus dem Molekül-Ion eine Dimerisierung der gebildeten $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ -Fragmente zum thermodynamisch stabileren Dimangandecacarbonyl ($m/e = 390$) nachfolgt. Vielmehr tritt die übliche schrittweise Abspaltung der fünf metallgebundenen Carbonylgruppen auf.

Umsetzungen mit anderen Komplex-Halogeniden

Erste Versuche mit anderen Carbonylhalogeniden haben inzwischen gezeigt, dass die Synthese von μ -Carbin-Komplexen nach Gl. 2 nicht ohne weiteres verallgemeinerungsfähig ist. Sie versagt z.B. bereits bei Cyclopentadienyl-tricarbonyl-molybdän-chlorid (XIV), das mit Bis(äthoxycarbonyl-diazomethyl)quecksilber (VIa) lediglich in den bekannten, aufgrund von Elementaranalyse, Zersetzungspunkt sowie $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identifizierten Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2\text{-Hg}$ (XV) [33,34] überführbar ist. Mit Cyclopentadienyl-dicarbonyl-eisen-bromid erfolgt sogar vollständige Zersetzung beider Komponenten.

Auch scheint das Verfahren an die Verwendung von Quecksilber-Derivaten der aliphatischen Diazoverbindungen gebunden zu sein: Beim Versuch, die unerwünschte Entstehung des Quecksilber-Insertionsproduktes VIII durch Austausch von VIa in Gl. 2 gegen die analoge Silberverbindung $\text{AgC}(=\text{N}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5$ [35] zu unterbinden, konnte der μ -Carbin-Komplex VIIa nicht isoliert werden.

Aufgrund dieser Befunde gilt unser derzeitiges Hauptinteresse der Klärung der für Gl. 2 massgebenden mechanistischen Zusammenhänge.

Experimenteller Teil (unter Mitarbeit von Barbara Reiter)

Die Versuche wurden in Schutzgasatmosphäre (N_2) unter Verwendung absolutierter und stickstoffgesättigter Lösungsmittel durchgeführt.

1. Di- μ -äthoxycarbonylcarbin bis(tetracarbonylmangan) (VIIa) bzw. π -Acetylen-dicarbonsäurediäthylester-tetracarbonyl-manganquecksilberbromid (Xa)

2.75 g (10 mmol) Pentacarbonylmanganbromid (V) [36] und 2.13 g (5 mmol) Bis(äthoxycarbonyl-diazomethyl)quecksilber (VIa) (Zers.-P. 101-102°C; Lit. [37,38]: 102-104°C) werden in 200 ml Diäthyläther 10 h am Rückfluss gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird der in Benzol lösliche Anteil des Rohprodukts über eine G4-Fritte filtriert. Das Filtrat wird erneut eingeeengt und dann an einer wassergekühlten Kieselgel-Säule* (l = 65 cm; $\phi = 1.5$ cm) chromatographiert. Mit n-Hexan eluiert man zuerst wenig Dimangandecacarbonyl als hellgelbe Zone (IR: 2045 s, 2015 vs, 1979 s cm^{-1} (n-Hexan); Lit. [39]: 2044 m, 2012 s, 1981 m cm^{-1} (CCl_4)). Mit einem n-Hexan/Benzol-Gemisch (5/1) wandert eine orangegelbe Zone, aus der man nach Einengen und wiederholter Kristallisation des Rückstandes aus n-Pentan bei -85°C feine Nadeln von VIIa erhält. Zuletzt wird mit reinem Benzol der in

* Kieselgel 60 (Merck 7734; Akt. 1).

einer tiefgelben Zone wandernde Acetylen-Komplex *Xa* eluiert, der als zweite Kristallfraktion aus n-Pentan/Diäthyläther (1/2) anfällt, während die erste Fraktion im wesentlichen Pentacarbonylmanganbromid (V) enthält (IR: 2133 m, 2050 vs, 2005 s; Lit. [40]: 2133, 2049, 2004 cm^{-1} (CHCl_3)). Die gelben Kristallnadeln werden mit wenig n-Hexan gewaschen und anschliessend mehrere Stunden in Hochvakuum getrocknet.

2. Di- μ -t-butoxycarbonylcarbin-bis(tetracarbonylmangan) (VIIb) bzw. π -Acetylen-dicarbon säure-di-t-butylester-tetracarbonyl-mangan-quecksilberbromid (Xb)

2.75 g Pentacarbonylmanganbromid (V) [36] und 2.41 g (5 mmol) Bis-(t-butoxycarbonyl-diazomethyl)quecksilber (VIb) (Zers.-P. 141-144°C; Lit. [41]: Schmp. 143-144°C)* werden in 200 ml Diäthyläther 10 h am Rückfluss gekocht. Das im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreite Rohprodukt wird in 50 ml Benzol suspendiert und über eine G4-Fritte filtriert. Das Filtrat wird wiederum eingengt, um dann den braungelben Rückstand als Suspension in ca. 10 ml n-Hexan einer mit Kieselgel**/n-Hexan beschickten, wassergekühlten Chromatographiesäule (l = 65 cm; ϕ = 1.5 cm) aufzugeben. Sobald die in n-Hexan rasch wandernde, Dimangandecacarbonyl enthaltende hellgelbe Zone vollständig eluiert ist (Charakterisierung: IR-Spektrum, s. 1.), erhöht man die Laufgeschwindigkeit des darauffolgenden Carbin-Komplexes VIIb durch Zusatz von 10 Vol.-Teilen Benzol. Der nach dem Abziehen des Elutionsgemisches anfallende hellgelbe Rückstand wird aus n-Hexan durch allmähliches Abkühlen der Lösung auf -35°C kristallisiert. Der mit reinem Benzol in Form einer orangegelben Zone eluierbare Acetylen-Komplex (Xb) wird aus n-Pentan/Diäthyläther (1/1) bei -35°C umkristallisiert, wobei die zweite Kristallfraktion analysenrein ist (vgl. 1.).

3. Pentacarbonylmanganquecksilberbromid (VIII) und Quecksilber(II)-bromid (IX)

VIII und IX werden aus dem in Benzol unlöslichen Rohprodukt aus der Darstellung von VIIa oder VIIb isoliert. Dazu wird der Filtrationsrückstand in ca. 50 ml heissem Aceton aufgenommen und rasch filtriert (G4-Fritte). Wird das Filtrat durch allmähliches Abkühlen auf -35°C zur Kristallisation gebracht, erhält man Pentacarbonylmanganquecksilberbromid (VIII) in fast farblosen, zentimeterlangen Nadeln. Der in Aceton unlösliche Anteil stellt aufgrund der qualitativen Analyse Quecksilber(II)-bromid (IX) dar.

4. Bis(cyclopentadienyl-tricarbonyl-molybdän)-Quecksilber (XV)

1.41 g (5 mmol) Cyclopentadienyl-tricarbonyl-molybdän-chlorid (XIV) [42] werden in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 1.07 g (2.5 mmol) Bis(äthoxycarbonyl-diazomethyl)-quecksilber (VIa) [37] in 30 ml Tetrahydrofuran versetzt. Die Reaktionsmischung lässt man noch 20 h rühren, entfernt sodann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel** (wassergekühlte

* Für die Darstellung von Diazoessigsäure-t-butylester wird die Methode nach Lit. [43] empfohlen.

** Kieselgel 60 (Merck 7734; Akt. I).

TABELLE 6
ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE VIIa, VIIb, VIII, Xa UND Xb

Verbindung	Summenformel	Molekulmasse gef. (ber.)	Analysenwerte gef. (ber.) (%)					
			C	H	Mn	O	Hg	Br
VIIa	$C_{16}H_{10}Mn_2O_{12}$	497 ^a (504,13)	38,05 (38,12)	2,05 (2,00)	22,72 (21,80)	37,89 (38,08)	—	—
VIIb	$C_{20}H_{18}Mn_2O_{12}$	560 ^b (560,23)	42,59 (42,88)	3,37 (3,24)	19,53 (19,61)	— (34,27)	—	—
VIII	$C_5BrHgMnO_5$	476 ^b (475,49)	12,75 (12,63)	0,12 (0,00)	12,06 (11,55)	— (16,82)	— (42,19)	— (16,81)
Xa	$C_{12}H_{10}BrHgMnO_8$	630 ^a (617,65)	28,19 (23,34)	1,63 (1,63)	8,95 (8,90)	— (20,72)	33,5 (32,47)	12,7 (12,93)
Xb	$C_{16}H_{19}BrHgMnO_8$	686 ^a (674,77)	28,27 (28,48)	2,86 (2,84)	8,20 (8,14)	— (18,97)	32,23 (29,73)	— (11,84)

^a Osmometrisch in Benzol (Knauer-Dampfdruckosmometer), ^b Massenspektroskopisch (vgl. Tabellen 3 und 5).

TABELLE 7

AUSBEUTEN UND EIGENSCHAFTEN DER VERBINDUNGEN VIIa, VIIb, VIII, IX, Xa UND Xb

Verbindung	Ausbeute % bzgl. (CO) ₅ MnBr	Schmelzpunkt ^a (°C)	Farbe (kristallin)
VIIa	38	ab 132 Dunkelfärbung	hellgelb
VIIb	11	ab 163 Zersetzung	hellgelb
VIII	21 ^b	ab 172 Zers., Schmp. 179 unter Schwarzfärbung	fast farblos
IX	25 ^c	(Lit [30]: 172 Zers.)	
	9 ^{b,d}	—	
	12 ^{c,d}	—	
Xa	27	106–108 (Zers.)	orange gelb
Xb	52	110	orange gelb

^a Im abgeschmolzenen Röhrchen. ^b Aus Ansatz V + VIa ^c Aus Ansatz V + VIb ^d Bzgl. VIa bzw. VIb.

Säule; l = 65 cm; ϕ = 1.5 cm), wobei das mit Benzol eluierbare Verbindungsgemisch aufgefangen und unter denselben Bedingungen einer erneuten Chromatographie unterworfen wird. Der Quecksilber-Komplex wird mit einem n-Hexan/Benzol-Gemisch (2/1) als orange gelbe Zone eluiert, die man im Wasserstrahlvakuum einengt; der Rückstand wird aus Methylenchlorid/n-Pentan (1/1) bei -35°C kristallisiert, wobei XV in stark lichtbrechenden, gelben Nadeln anfällt. Gef. C, 27.85; H, 1.50; N, 0.0; Molmasse 677 (osmometrisch in Chloroform). C₁₆H₁₀HgMo₂O₆. ber. C, 27.82; H, 1.46; N, 0.00%; Molmasse 690.73. ¹H-NMR (Aceton-d₆) τ 4.40 ppm (Singulett). Zers.-P. 199–203°C (Lit. [34]: Schmp. 201–203°C).

Dank

Herrn Professor Dr. H. Brunner danke ich herzlich für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit; mein Dank gilt ferner Herrn Ing. grad. E. Fischer und Herrn Dr. K.K. Mayer für die Aufnahme der Massenspektren sowie Herrn Professor Dr. D. Breitinger (Universität Erlangen-Nürnberg) für die Aufnahme des Raman-Spektrums.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 358; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 355.
- 2 Übersichtartikel: M.F. Lappert und J.S. Poland, *Advan. Organometal. Chem.*, 9 (1970) 397.
- 3 D. Seyferth, H. Menzel, A.W. Dow und T.C. Flood, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 279.
- 4 U. Schöllkopf, B. Bánhidai, H. Frasnelli, R. Meyer und H. Beckhaus, *Liebigs Ann. Chem.*, (1974) 1767.
- 5 P.S. Skell und S.J. Valenty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5042.
- 6 T. DoMinh, H.E. Gunning und O.P. Strausz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6785.
- 7 O.P. Strausz, T. DoMinh und J. Font, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1930.
- 8 S.J. Valenty und P.S. Skell, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 3937.
- 9 E.C. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 618; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 564; s.a. die folgenden Mitteilungen der Reihe Übergangsmetall–Carbin-Komplexe.
- 10 E.O. Fischer, Nobel-Vortrag Stockholm 11.12.1973; *Angew. Chem.*, 86 (1974) 651.
- 11 G. Huttner, H. Lorenz und W. Gartzke, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 667; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 609.
- 12 Übersichtsartikel: R.S. Dickson und P.J. Fraser, *Advan. Organometal. Chem.*, 12 (1974) 812.
- 13 W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 895; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 812.

- 14 International Union of Pure and Applied Chemistry: Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A, B and C, 3rd Edition, Butterworths, London, 1969.
- 15 M.A. El-Sayed und H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 158.
- 16 L.E. Orgel, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 303.
- 17 E.W. Abel und I.S. Butler, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 45.
- 18 W. Beck, W. Danzer und R. Hofer, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 87; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 77.
- 19 N. Welcman und I. Rot, *J. Chem. Soc. A.* (1965) 7515.
- 20 C.J. Marsden und G.M. Sheldrick, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 175.
- 21 L.F. Dahl und Ch.-H. Wei, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 611.
- 22 W.G. Sly, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 18.
- 23 W. Hübel, in: *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, Vol. 1, S. 274, Wiley-Interscience, New York, 1968.
- 24 J. Lewis, A.R. Manning, J.R. Miller und J.M. Wilson, *J. Chem. Soc. A.* (1966) 1663.
- 25 J.P. Collman und J.W. Kang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 844.
- 26 J.L. Boston, S.O. Grim und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A.* (1963) 3468.
- 27 E.O. Greaves, C.J.L. Lock und P.M. Maitlis, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 8879.
- 28 H. Alt, Dissertation, Technische Universität München, 1973.
- 29 J. Chatt, R.G. Guy und L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc. A.* (1961) 827.
- 30 W. Hieber und W. Schropp Jr., *Chem. Ber.*, 93 (1960) 455.
- 31 L.M. Bower und M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc. A.* (1968) 706.
- 32 R.B. King, *Org. Mass Spectr.*, 2 (1969) 657.
- 33 E.O. Fischer, W. Hafner und H.O. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 282 (1955) 47.
- 34 J.M. Burlitch und A. Ferrari, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 563.
- 35 U. Schöllkopf und N. Rieber, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 488.
- 36 E.W. Abel und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A.* (1959) 1501.
- 37 E. Buchner, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 28 (1895) 215
- 38 M. Regitz, *Synthesis*, (1972) 351.
- 39 J.C. Hileman, D.K. Huggins und H.D. Kaesz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2953.
- 40 P.N. Brier, A.A. Chalmers, J. Lewis und S.B. Wild, *J. Chem. Soc. A.* (1967) 1889.
- 41 T. Domini, O.P. Strausz und H.E. Gunning, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 5237.
- 42 E. Coffey, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25 (1963) 179.
- 43 M. Regitz und A. Liedhegener, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3128.