

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—CARBIN-KOMPLEXE

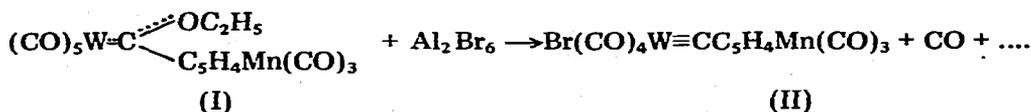
XXV*. CARBIN- UND CARBENKOMPLEXE DES WOLFRAMS MIT EINEM
 CYCLOPENTADIENYL(TRICARBONYL)MANGAN-LIGANDEN

E.O. FISCHER, V.N. POSTNOV und F.R. KREISSL

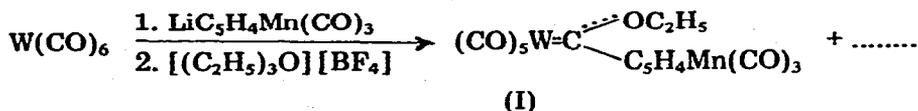
*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität, München, 8000 München 2
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 1. Dezember 1976)

Vor kurzem haben wir über einen neuartigen *trans*-Bromo-tetracarbonyl-carbin-Komplex des Wolframs mit einem Ferrocenyl-Substituenten am Carbin-kohlenstoffatom berichtet [2]. Inzwischen erhielten wir nun auch *trans*-Bromo-tetracarbonyl-cyclopentadienyl (tricarbonyl)mangancarbin-wolfram als weiteren derartigen Komplextyp bei der Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3]$ mit Al_2Br_6 in Dichlormethan.



Der Ausgangscarbenkomplex I lässt sich nach bekannter Methode [3] durch Reaktion von Wolframhexacarbonyl mit $\text{LiC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ [4] und anschließende Alkylierung darstellen.



Das rotorange I wie das gelbe II lösen sich gut in Aceton oder Dichlormethan, schlecht hingegen in Hexan. Die Zusammensetzung beider Verbindungen wurde durch IR-, NMR- und Massenspektren sowie durch Totalanalysen gesichert.

Im IR-Lösungsspektrum finden sich für I und II jeweils vier Banden (I: 2047, 2028, 1953 und 1940 cm^{-1} ; II: 2100, 2040, 1953 und 1938 cm^{-1}).

*XXIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

**DAAD — Stipendiat der Lomonossov-Universität, Moskau (UdSSR).

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CD_3COCD_3 , relat. int. TMS) zeigt für II zwei Multipletts bei 5.92 und 5.18 ppm für die Cyclopentadienylprotonen. Für I finden sich bei 5.99, 5.49, 5.19 und 1.71 ppm zwei Multipletts, ein Quartett und ein Triplett, welche den Cyclopentadienyl- und den Äthoxyprotonen zugeordnet werden können. Mit den angenommenen Zusammensetzungen von I und II stehen die Ergebnisse der protonenrauschentkoppelten $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ (Tab.1) im Einklang.

TABELLE 1

$^{13}\text{C-NMR-SPEKTREN VON I}$ (CD_3COCD_3 , relat. $\text{CD}_3\text{COCD}_3 = 206.5$ ppm) UND II (CD_2Cl_2 , relat. $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2$ ppm)

	$\delta(\text{W-C})$	$\delta(\text{Mn-CO})$	$\delta(\text{W-CO})$		$\delta(\text{C}_5\text{H}_4)$			$\delta(\text{OCH}_2)$	$\delta(\text{CH}_3)$
			trans	cis					
I	305.4	224.6	203.9	198.5	110.3	90.8	86.7	81.1	15.6
II	258.4	223.4		191.6	101.0	89.5	82.6	—	—

Die Überführung des Carbenkomplexes I in den Carbinkomplex II gibt sich in einer diamagnetischen Verschiebung des Wolfram-Kohlenstoffatoms um 47 ppm zu erkennen. Zusätzlich verschwinden die Signale des *trans*-CO-Liganden und der Äthoxygruppe. Die restlichen Kohlenstoffatome erfahren eine geringe Verschiebung nach höheren Feldstärken.

Beim elektronenstossinduzierten Zerfall zeigen beide Komplexe neben dem jeweiligen Molekülion u.a. noch die einer schrittweisen Abspaltung der CO-Liganden entsprechenden Fragmentierungen.

Experimentelles

Alle Arbeiten sind in getrockneten Lösungsmitteln ($\text{Na}, \text{P}_4\text{O}_{10}$) in Stickstoffatmosphäre durchzuführen.

(a) Pentacarbonyl-äthoxy[cyclopentadienyl(tricarbonyl)mangan]carbenwolfram I

1.76 g (5 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ werden in 50 ml THF bei -5°C mit 1.05 g (5 mmol) $\text{LiC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ [4] umgesetzt. Man rührt dazu 1 h und entfernt dann das Lösungsmittel am Hochvak. Der noch etwas ölige Rückstand wird mit $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}][\text{BF}_4]$ in 50 ml Wasser versetzt und 30 min. gerührt. Man extrahiert mit Pentan, trocknet mit wasserfreiem Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie (ϕ 2 cm, l 20 cm) auf Kieselgel bei -35°C . In Pentan/Dichlormethan (1:1) läuft eine rotorange Zone, die aufgefangen und im Hochvak, zur Trockene eingeeengt wird. Nach Umkristallisieren aus Pentan und erneuter Trocknung am Hochvak. erhält man analysenreines I. Rotorange Kristalle, Schmp. 113°C . Ausbeute: 0.95 g (33 % bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$). Gef.: C, 33.09; H, 1.61; Mn, 9.29; O, 24.50; W, 31.00; Mol.-Masse 584, MS bez. auf ^{184}W . $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{MnO}_5\text{W}$. Ber.: C, 32.91; H, 1.55; Mn 9.41; O, 24.64; W, 31.49 %; Mol.-Masse 584.0.

(b) trans-Bromo-tetracarbonyl-cyclopentadienyl(tricarbonyl)mangan-carbin-wolfram II

0.58 g (1 mmol) I werden bei -20°C in 10 ml Dichlormethan gelöst und mit 0.53 g (1 mmol) Al_2Br_6 versetzt. Unter CO-Einwirkung färbt sich das Reaktionsgemisch dunkelgelb. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (ϕ 2 cm, l 20 cm) auf Kieselgel bei -45°C gereinigt. In Dichlormethan läuft der Komplex in einer gelben Zone. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man durch Umkristallisation aus Pentan/ CH_2Cl_2 analysenreines II in gelben Kristallen. Schmp. 77°C unter Zers. Ausbeute 0.47 g (80 % bez. auf I). Gef.: C, 26.43; H, 0.76; Br, 13.10; Mn, 9.21; O, 18.80; W, 30.50; Mol.-Masse 590, MS bez. auf ^{184}W und ^{79}Br ; $\text{C}_{13}\text{H}_4\text{BrMnO}_7\text{W}$. Ber.: C, 26.43; H, 0.68; Br, 13.52; Mn, 9.30; O, 18.96; W, 31.11 %; Mol.-Masse 590.9.

Literatur

- 1 E.O. Fischer und T. Selmayr, Z. Naturforsch., im Erscheinen.
- 2 E.O. Fischer, M. Schluge und J.O. Besenhard, Angew. Chem., 88 (1976) 719; Angew. Chem. Int. Edit., 15 (1976) 683.
- 3 E.O. Fischer, Angew. Chem., 86 (1974) 651; Adv. Organometal. Chem., 14 (1976) 1.
- 4 A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisimov, N.E. Kolebova und J.W. Makarov, Izv. Akad. Nauk. SSR., Ser. Khim., (1968) 686.