

π -KOMPLEXVERBINDUNGEN DER METHOXY-SUBSTITUIERTEN ÄTHYLENE

I. DAS SYSTEM CYCLOPENTADIENYL-MANGAN-DICARBONYL-OLEFIN

MAX HERBERHOLD*, GÜNTER O. WIEDERSATZ und CORNELIUS G. KREITER
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität, München (B.R.D.)
 (Eingegangen den 25. Juli 1975)

Summary

The influence of methoxy substituents upon the coordinative properties of olefin ligands has been investigated for complexes of the type $C_5H_5Mn(CO)_2L$ [$L = CH_2=CH_2$, $(CH_3O)CH=CH_2$, $(CH_3O)_2C=CH_2$, *cis*- and *trans*- $(CH_3O)CH=CH(OCH_3)$, $(CH_3O)_2C=C(OCH_3)_2$]. All complexes possess temperature-dependent 1H -NMR spectra which indicate restricted rotation of the π -bonded olefin around the metal—olefin bond at room temperature in solution. In comparison with ethylene, the olefins methyl vinyl ether and 1,1-dimethoxyethylene increase the charge density at the metal, while tetramethoxyethylene — due to the inductive effect of the four CH_3O substituents — causes a decrease of the charge.

Zusammenfassung

Der Einfluss von Methoxysubstituenten auf die koordinativen Eigenschaften von Olefinliganden wurde am Beispiel von Komplexen des Typs $C_5H_5Mn(CO)_2L$ untersucht [$L = CH_2=CH_2$, $(CH_3O)CH=CH_2$, $(CH_3O)_2C=CH_2$, *cis*- und *trans*- $(CH_3O)CH=CH(OCH_3)$, $(CH_3O)_2C=C(OCH_3)_2$]. Alle Komplexe besitzen temperaturabhängige 1H -NMR-Spektren; dies deutet darauf hin, dass das π -gebundene Olefin bei Raumtemperatur in Lösung eine gehinderte Rotation um die Metall—Olefin-Bindung ausführt. Im Vergleich zu Äthylen bewirken die Olefine Methylvinyläther und 1,1-Dimethoxyäthylen eine Erhöhung der Ladungsdichte am Metall, während Tetramethoxyäthylen — aufgrund des induktiven Effekts der vier CH_3O -Substituenten — zu einer Abnahme der Ladungsdichte am Metall führt.

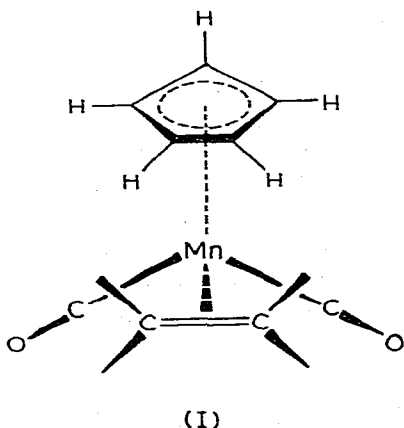
Einleitung

Alkoxy-substituierte Olefine vom Typ der Vinyläther sind aus zwei Gründen als Ligandensysteme attraktiv: Zum einen kann ein Alkoxy-Substituent die

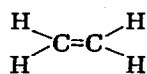
Ladungsdichte an der C=C-Doppelbindung sowohl über den mesomeren Effekt erhöhen als auch über den induktiven Effekt vermindern; Alkoxyäthylene können daher, je nach Art des untersuchten Komplextyps, bessere oder schlechtere Donorliganden sein als das unsubstituierte Äthylen. So ergibt sich aus den C=O-Valenzschwingungen der Tetramethoxyäthylen-Komplexe $\text{Fe}(\text{CO})_4[(\text{MeO})_2\text{C}=\text{C}(\text{OMe})_2]$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2[(\text{MeO})_2\text{C}=\text{C}(\text{OMe})_2]$, dass Tetramethoxyäthylen in diesen formal nullwertigen Metallverbindungen bessere Akzeptoreigenschaften besitzt [1] als Äthylen in den entsprechenden Äthylenkomplexen $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)$. Umgekehrt gibt es Hinweise, dass ein Vinyläther in den kationischen Platin(II)-Komplexen *trans*- $[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Pt}(\text{CH}_3)(\text{ROCH}=\text{CH}_2)]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) mehr Ladung auf das Zentralmetall überträgt [2], also ein besserer Donorligand ist als das unsubstituierte Äthylen im analogen Äthylenkomplex.

Neben dieser Flexibilität im Donor—Akzeptor-Vermögen haben π -gebundene Alkoxyäthylene die Fähigkeit, im Komplex in Lösung um die Metall—Olefin-Koordinationsbindung als Achse zu rotieren. Diese gehinderte Rotation des Olefinliganden, die zu temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren Anlass gibt, wurde bisher bei den Vinyläther-Komplexen *trans*- $[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Pt}(\text{CH}_3)(\text{ROCH}=\text{CH}_2)]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) [2] und beim Tetramethoxyäthylen-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2[(\text{MeO})_2\text{C}=\text{C}(\text{OMe})_2]$ [3] beobachtet.

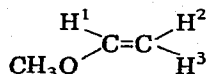
Im folgenden wird über Versuche berichtet, methoxy-substituierte Äthylene wie Methylvinyläther (b), 1,1-Dimethoxyäthylen (c), *cis*- und *trans*-Dimethoxyäthylen (d und e) in Komplexe vom Typ $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{olefin})$ (I) zu überführen. Das System I wurde als erstes ausgewählt, weil hier beständige Komplexe des unsubstituierten Äthylens (a) und des persubstituierten Derivats Tetramethoxyäthylen (f), ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)$) [4,5] bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2[(\text{MeO})_2\text{C}=\text{C}(\text{OMe})_2]$ [1,3]), bekannt waren und Zwischenstufen mit partiell CH_3O -substituierten Äthylenliganden besonders interessant erschienen *. Über Methoxyäthylen- π -Komplexe der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefin})$, $(\text{acac})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{olefin})$ bzw. $(\text{acac})\text{Rh}(\text{olefin})_2$ und *trans*- $[(\text{olefin})-\text{PtCl}_2-\text{L}]$ ($\text{L} = \text{Pyridin}$) soll in Kürze berichtet werden.



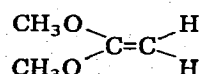
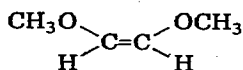
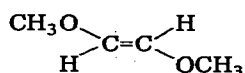
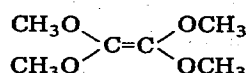
* Das trisubstituierte Äthylenderivat, Trimethoxyäthylen, ist bisher nicht beschrieben worden.



Äthylen (a)



Methylvinyläther (b)

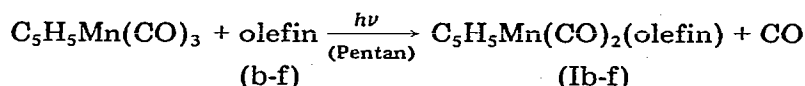
1,1-Dimethoxyäthylen (c)
(= Keten-dimethylacetal)*cis*-Dimethoxyäthylen (d)*trans*-Dimethoxy-
äthylen (e)

Tetramethoxyäthylen (f)

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung der Komplexe

Bei der Photolyse einer Pentanlösung von Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, in Gegenwart eines methoxy-substituierten Äthylens entsteht nach bewährter Methode [vgl. 5,6,7] ein π -Olefinkomplex des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{olefin})$ (I):



Der Komplex des Methylvinyläthers, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2[(\text{MeO})\text{CH}=\text{CH}_2]$ (Ib), wurde bei dieser direkten Bestrahlung nur in Ausbeuten von ~ 5 -10% erhalten, jedoch kann Ib indirekt in einer Dunkelreaktion des Olefins b mit dem photolytisch in THF-Lösung erzeugten Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ in brauchbaren Ausbeuten ($\sim 60\%$) dargestellt werden.

Die Olefinkomplexe Ia-f sind diamagnetisch und im festen Zustand einigermaßen luftbeständig. Die Farbe ist im allgemeinen gelb, nur Ic ist rot. Wegen der geringen thermischen Stabilität sollten die Komplexe, insbesondere aber ihre Lösungen unterhalb 0°C aufbewahrt werden.

IR- und ^1H -NMR-Spektren

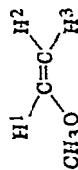
Die IR-Lösungsspektren der Komplexe Ia-f zeigen zwei sehr starke Valenzabsorptionen etwa gleicher Intensität, wie es für 2 terminale Carbonylgruppen zu erwarten ist (Tabelle 1). Im übrigen sind im IR-Spektrum (in KBr) sowohl die Absorptionen des Cyclopentadienylringes als auch die des π -gebundenen Olefins klar zu erkennen.

In den ^1H -NMR-Spektren der $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{olefin})$ -Komplexe Ia-f wird das Singulett der Cyclopentadienyl-Protonen in Aceton- d_6 im Bereich δ 4.5-4.9 beobachtet (Tabelle 1). Die Signale der olefinischen Protonen in den Komplexen Ia-e sind im Vergleich zu den freien Olefinen [8] unterschiedlich stark verschoben. Die Protonen des Äthylens wandern bei der Koordination an das Fragment $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]$ um etwa 3 ppm zu höherem Feld. Im Falle des Methylvinyläthers zeigen jedoch nur noch die beiden Protonen der Methylengruppe (H^2 und H^3) eine stärkere Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta \sim 2.1$ ppm; bei 1,1-Dimethoxyäthylen werden die Methylenprotonen um $\Delta\delta \sim 1.7$ ppm verschoben. Bei den *cis/trans*-isomeren 1,2-Dimethoxyäthylenen ändert sich die chemische Verschie-

TABELLE 1

IR- UND ¹H-NMR-SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE C₅H₅Mn(CO)₂L (Ia-f)

Komplex	L =	IR-Spektren ^a		¹ H-NMR-Spektren ^b		Komplex	δ(OCH ₃)	δ(Olefin)	δ(C ₅ H ₅)
		ν(C≡O)(cm ⁻¹)	ν(C=O)(cm ⁻¹)	freies Olefin [8]	Komplex				
Ia	Äthylen	1973	1912	5,37	—	2,31	—	4,70	
Ib	Methylvinyläther	1962	1901	6,54(H ¹) ^c 3,95(H ²); 4,15(H ³)	3,52	6,09(H ¹) ^c 1,85(H ²); 2,08(H ³)	3,62	4,66	
		1,1-Dimethoxyäthylen	1939	1873	3,11	3,58	1,42	3,68	4,52
Id	cis-Dimethoxyäthylen	1957	1897	5,24	3,49	5,33	3,72	4,58	
Ie	trans-Dimethoxyäthylen	1969	1909	6,28	3,42	5,85	3,58	4,87	
If	Tetramethoxyäthylen	1984	1925	—	3,53	—	3,59	4,78	

^a Cyclohexan, ^b Aceton-d₆, ^c Bezifferung der H-Atome:

bung der Olefinprotonen bei der Komplexbildung nur geringfügig. Allgemein tritt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Koordinationsverbindungen α,β -ungesättigter Alkohole oder Äther das dem Sauerstoffatom benachbarte (α -ständige) Olefinproton stets bei sehr niedrigem Feld auf. Diese Regel wird auch durch frühere Untersuchungen an Komplexen des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{olefin})$ (olefin = 2,3-Dihydrofuran bzw. Vinylencarbonat) [7] und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{olefin})]^+$ (olefin = Vinylalkohol [9,10] bzw. Vinyläther [10]) bestätigt. Erwartungsgemäss wird das Singulett der CH_3O -Protonen bei der Komplexbildung der Methoxyäthylene wenig beeinflusst (Tabelle 1); die Verschiebung erfolgt in allen Fällen zu niedrigerem Feld, entsprechend der etwas geringeren Abschirmung der Methoxyprotonen in den Komplexen Ib-f.

Im Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2[(\text{MeO})\text{CH}=\text{CH}_2]$ (Ib) sind die Kopplungen der Olefinprotonen ($J(\text{cis})$ 5.4 Hz, $J(\text{trans})$ 10.4 Hz, $J(\text{gem})$ 3.2 Hz) gegenüber denen des freien Vinylmethyläthers ($J(\text{cis})$ 6.9 Hz, $J(\text{trans})$ 14.1 Hz, $J(\text{gem})$ 2.1 Hz [8]) deutlich verändert. Für das Salz $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2((\text{MeO})\text{CH}=\text{CH}_2)]\text{PF}_6$ wurden mit $J(\text{cis})$ 4.5, $J(\text{trans})$ 12.0 und $J(\text{gem})$ 3.0 Hz ähnliche Kopplungskonstanten wie für Ib gefunden [10].

Koordinative Eigenschaften der Olefinliganden

Zur Abschätzung der Donator-Akzeptor-Eigenschaften eines Olefins im System $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{olefin})$ (I) lässt sich neben den $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingungen im IR-Spektrum die chemische Verschiebung der Cyclopentadienyl-Ringprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verwenden. Dabei kann für Reihen ähnlich gebauter Komplexe eine in erster Näherung lineare Beziehung zwischen dem Mittelwert der beiden $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenzen (oder der daraus erhältlichen Kraftkonstante

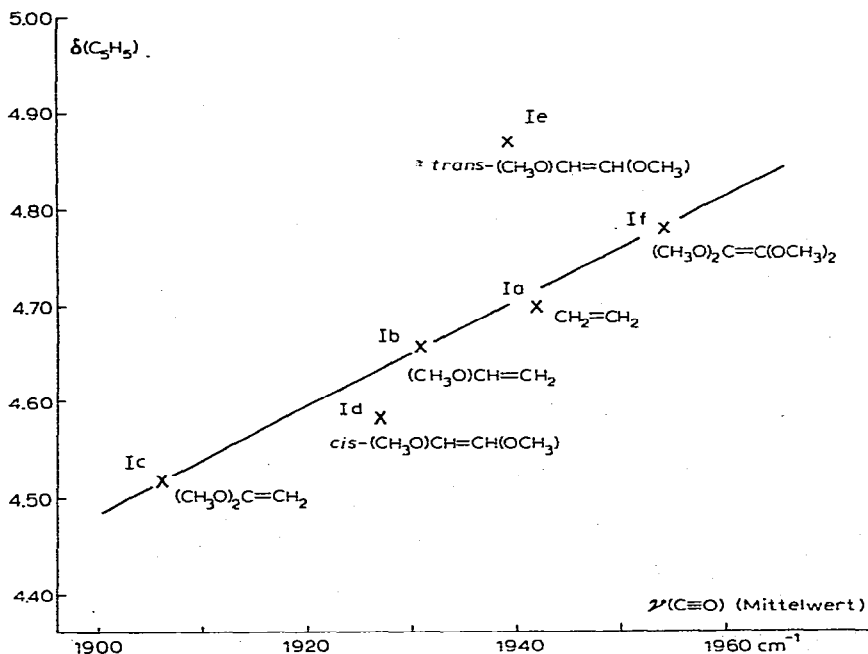


Fig. 1. Zusammenhang zwischen $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzfrequenz und chemischer Verschiebung der Cyclopentadienylring-Protonen in den $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{olefin})$ -Komplexen Ia-f (vgl. Tabelle 1).

$k(\text{C}\equiv\text{O})$) und der chemischen Verschiebung der Ringprotonen, $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$, erwartet werden; diese Korrelation wurde bereits früher der Diskussion der Donator—Akzeptor-Fähigkeiten von fünfgliedrigen Cycloolefinen [11] und von Cyanäthylenen [12] im System $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{olefin})$ zugrundegelegt. In Fig. 1 ist eine analoge Korrelation zwischen dem Mittelwert der beiden $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzfrequenzen und der chemischen Verschiebung, $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$, dargestellt. Es ergibt sich, dass die erwartete lineare Beziehung zwischen $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ und $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ für die Komplexe Ia-f ungefähr erfüllt ist, nur der Komplex des *trans*-Dimethoxyäthylens (Ie) liegt deutlich ausserhalb der Reihe. Die Ladungsdichte am Zentralmetall Mangan, die durch diese spektroskopischen Sonden angezeigt wird, steigt schrittweise an, wenn das Olefin im Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{olefin})$ von Äthylen (a) über Methoxyäthylen (b) und *cis*-Dimethoxyäthylen (d) zu 1,1-Dimethoxyäthylen (c) variiert wird. Beim Übergang zu Tetramethoxyäthylen (f) sinkt die Ladungsdichte am Metall dagegen unter den Wert ab, der für das unsubstituierte Äthylen charakteristisch ist. Relativ zu Äthylen (a) sind also im System $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{olefin})$ die Olefine b-d als Donorliganden anzusehen, während f, wie bereits berichtet [1,3], stärker ausgeprägten Akzeptorcharakter besitzt. Es ist zu erwähnen, dass sich ein ähnlicher Anstieg der Ladungsdichte bei der Koordination unsymmetrisch substituierter Alkoxyäthylene auch in der kürzlich beschriebenen [10] Reihe einiger $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{olefin})]^+$ -Kationen (olefin = $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $(\text{MeO})\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{MeO})(\text{EtO})\text{C}=\text{CH}_2$) beobachten lässt.

Die hier untersuchte Reihe der Methoxyäthylen-Komplexe des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{olefin})$ (I) ist bemerkenswert, weil die Donator—Akzeptor-Eigenschaften von drei isomeren, disubstituierten Olefinen (c,d,e) verglichen werden können. Überraschenderweise zeigen die gebildeten Komplexe Ic,d,e nicht nur — vermutlich sterisch bedingte — Unterschiede in der thermischen Stabilität, sondern besitzen auch recht unterschiedliche Ladungsdichten am Zentralmetall Mangan.

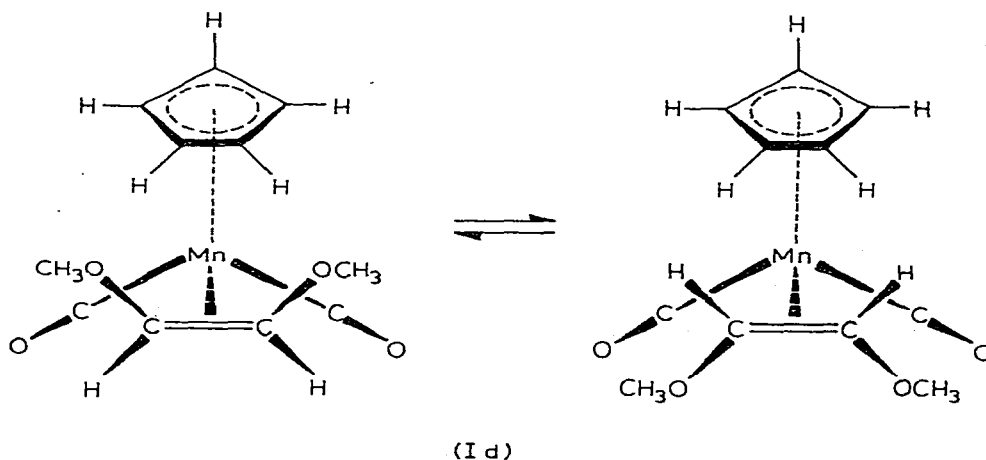
Gehinderte Rotation der Olefinliganden

Wie die beiden Endglieder der Reihe, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ (Ia) [13] und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2[(\text{MeO})_2\text{C}=\text{C}(\text{OMe})_2]$ (If) [3], besitzen auch die Komplexe Ib-e temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren. Lösungen der $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{olefin})$ -Verbindungen Ia-f zeigen bei Raumtemperatur stets das Grenzspektrum, das einem propellerartig rotierenden Olefinliganden entspricht. Leider konnten für die Komplexe Ib-e gut aufgelöste ^1H -NMR-Tiefemperatur-Grenzspektren bei eingefrorenem Olefinliganden nicht beobachtet werden, weil die Protonensignale bei tiefer Temperatur auch im günstigsten Solvens (Dimethyläther- d_6) wegen der unvermeidbaren Anwesenheit von Verunreinigungen verbreitert werden. Die Koaleszenztemperaturen der Olefinprotonen-Signale liessen sich daher nur ungefähr abschätzen, wobei die Art des Spinsystems unberücksichtigt blieb.

Im Spektrum des Vinyläther-Komplexes Ib beginnt die Verbreiterung der Olefinsignale (H^1 bzw. H^2/H^3) bei etwa -90°C , die Koaleszenztemperatur dürfte bei etwa -105°C und damit sehr ähnlich wie beim Äthylen-Komplex Ia (etwa -100°C in Dimethyläther- d_6 [13]) liegen. Dagegen lässt sich im Falle des 1,1-Dimethoxyäthylen-Komplexes Ic bis hinab zu -140°C noch keine Koaleszenz beobachten, obwohl die Signalverbreiterung im Bereich zwischen -120 und -140°C bei den Absorptionen des Olefinliganden ($=\text{CH}_2$ und OCH_3) deutlich

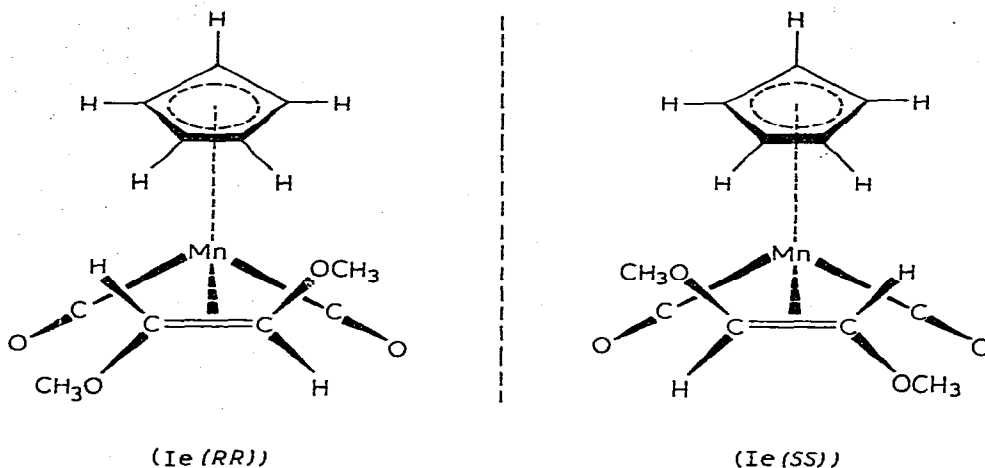
stärker ausgeprägt ist als beim Signal der Cyclopentadienyl-Ringprotonen.

Die gehinderte Rotation *cis/trans*-isomerer Olefine im System $C_5H_5Mn(CO)_2$ - (olefin) wurde bereits am Beispiel von Malein- und Fumarsäuredimethylester ausführlich untersucht [14]. Nach dem Einfrieren der Rotationsbewegung sollte der Komplex des *cis*-Olefins in Form von 2 Rotameren, der Komplex des *trans*-Olefins in Form eines Enantiomerengemischs (*RR* bzw. *SS*) vorliegen. Im 1H -NMR-Spektrum des *cis*-Dimethoxyäthylen-Komplexes (Id) verbreitert sich das Singulett der Olefinprotonen unterhalb etwa $-70^\circ C$, die maximale Verbreiterung (Koaleszenz) wird um etwa $-85^\circ C$ erreicht. Bei $-100^\circ C$ lässt das Spektrum die Anwesenheit zweier Spezies erkennen, die sich in der chemischen Verschiebung der Olefinprotonen unterscheiden (δ 5.54 und 4.69 ppm rel. TMS, bezogen auf das Restprotonensignal von Dimethyläther- d_6 δ 3.19 ppm). Allerdings kann das eine der beiden Singulett nur als Schulter des Cyclopentadienylprotonen-Signals (δ 4.65 ppm) beobachtet werden. Es erscheint plausibel, die Aufspaltung des Olefinsignals von Id unterhalb etwa $-85^\circ C$ mit dem Auftreten zweier Rotamerer zu deuten, in denen der Ligand *cis*-Dimethoxyäthylen in zwei unterschiedlichen Konformationen eingefroren ist:



Die beiden Isomeren von Id liegen nicht in gleichem Verhältnis in der Lösung vor; das Rotamere mit dem Olefinprotonen-Singulett bei niedrigerem Feld (δ 5.54 ppm) wird bevorzugt gebildet. Aus der chemischen Verschiebung der Olefinprotonen unterhalb der Koaleszenztemperatur (Schwerpunktsatz) und aus der Integration der Protonensignale lässt sich ein Rotamerenverhältnis von etwa 2:1 ($67 \pm 6\%$ für die bevorzugte Spezies) abschätzen. Bis hinab zu $-100^\circ C$ kann die (durchaus mögliche) Aufspaltung des C_5H_5 - und des CH_3O -Signals nicht beobachtet werden.

Im Komplex des *trans*-Dimethoxyäthylens (Ie) wird das Olefinprotonen-Signal (δ 5.84 ppm bei $-50^\circ C$) unterhalb ca. $-68^\circ C$ ebenfalls aufgespalten. Die beiden neuen Signale (δ 6.36 und 5.24 ppm bei $-100^\circ C$) ordnen sich symmetrisch zur ursprünglichen Absorption an; die 1H - 1H -Kopplung des AB-Systems konnte wegen der grossen Halbwertsbreite der Absorptionen nicht beobachtet werden. Offensichtlich hat das Einfrieren der Olefinrotation bei den beiden in Lösung vorliegenden Enantiomeren von Ie (Verhältnis 1 : 1) zur Folge, dass die olefinischen Protonen in unterschiedlicher Umgebung festgehalten werden:



Während sich das Singulett der C_5H_5 -Ringprotonen (δ 4.81 ppm bei $-100^\circ C$) beim Abkühlen aufgrund von Verunreinigungen nur etwas verbreitert, aber nicht aufspaltet, lässt sich beim Signal der CH_3O -Protonen unterhalb $-80^\circ C$ eine deutliche Aufspaltung beobachten (δ 3.51 und 3.58 ppm bei $-100^\circ C$).

In Tabelle 2 sind die aus den 1H -NMR-Spektren abgeschätzten Koaleszenztemperaturen T_C der Olefinprotonen-Signale zusammengestellt. Oberhalb dieser Temperaturschwelle wird die Rotationsbewegung des π -gebundenen Liganden um die Metall-Olefin-Bindungsachse so schnell, dass die verschiedenen Protonensorten im 1H -NMR-Spektrum nicht mehr getrennt registriert werden. Da die Freien Aktivierungsenthalpien (ΔG^\ddagger) der Olefinrotation wegen der unzureichenden Qualität der Spektren nicht ermittelt werden konnten, müssen die Koaleszenztemperaturen T_C der Olefinprotonen-Signale als grobes Mass für die Höhe der Rotationsbarriere angesehen werden. Die Aktivierungsschwelle, die zur Anregung der gehinderten Olefinrotation zu überwinden ist, hängt sicherlich sowohl von sterischen als auch von elektronischen Faktoren ab [vgl. 15-17]. Es ist daher nicht zu erwarten, dass eine direkte Beziehung der Rotationsbarriere zu den spektroskopischen "Sonden" $\nu(C\equiv O)$ und $\delta(C_5H_5)$ (Fig. 1) besteht, die im wesentlichen nur auf elektronische Effekte ansprechen. Aus Tabelle 2 ergibt sich, dass die unsymmetrisch substituierten Äthylenderivate Methylvinyläther und 1,1-Dimethoxyäthylen in Ib bzw. Ic leichter zur Rotation anzuregen sind als das unsubstituierte Äthylen in Ia. Es ist denkbar, dass die Olefine b und c

TABELLE 2

OLEFINROTATION IN DEN KOMPLEXEN $C_5H_5Mn(CO)_2L$ (Ia-f)

Komplex	$C_5H_5Mn(CO)_2L$	T_C (olefin) ($^\circ C$) ^a	$\Delta G^\ddagger(T)$ (kcal Mol ⁻¹) ^b
Ia	$L = CH_2=CH_2$	-100 [13]	$\Delta G^\ddagger_{(168)} 8.4 \pm 0.2$ [13]
Ib	$(MeO)CH=CH_2$	-105	
Ic	$(MeO)_2C=CH_2$	<-140	
Id	<i>cis</i> -(MeO) $CH=CH$ (OMe)	-85	
Ie	<i>trans</i> -(MeO) $CH=CH$ (OMe)	-68	
If	$(MeO)_2C=C(OMe)_2$	-90 ^c [3]	$\Delta G^\ddagger_{(194)} 10.2 \pm 0.6$ [3]

^a Koaleszenztemperatur der Olefinprotonen-Signale in Dimethyläther- d_6 , abgeschätzt aus den temperaturabhängigen 1H -NMR-Spektren. ^b Freie Aktivierungsenthalpie der Olefinrotation. ^c CS_2 -Lösung.

“unsymmetrisch” an das Fragment $[C_5H_5Mn(CO)_2]$ koordiniert werden, so dass die Abstände zwischen dem Metall und den beiden olefinischen C-Atomen unterschiedlich lang werden. Die symmetrisch substituierten Äthylenderivate *cis*- bzw. *trans*-Dimethoxyäthylen und Tetramethoxyäthylen besitzen dagegen in den $C_5H_5Mn(CO)_2$ (olefin)-Komplexen Id-f deutlich höhere Rotationsbarrieren als Äthylen in Ia. Diese erschwerte Rotation dürfte auf dem induktiven Effekt der Methoxysubstituenten beruhen, der zu einer Verminderung der Ladungsdichte in der C=C-Doppelbindung und zu einer Verstärkung der rotationshemmenden Mangan→Olefin-Rückbindung führt.

Beschreibung der Versuche

Allgemeines

Alle Experimente wurden routinemässig unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt; die Lösungsmittel (n-Pentan, n-Hexan, Diäthyläther, THF) wurden mehrere Stunden über Natriumdraht am Rückfluss erhitzt und vor Gebrauch im N_2 -Strom aus den blauen Lösungen des Benzophenon-Ketyls abdestilliert.

Die gasförmigen Liganden Äthylen (a) und Methylvinyläther (b) waren käufliche Produkte und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. 1,1-Dimethoxyäthylen (c) [18,19] und Tetramethoxyäthylen (f) [20] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt [vgl. 8]. *cis*- und *trans*-Dimethoxyäthylen (d und e) wurde uns dankenswerterweise von der Dynamit Nobel AG, Lülsdorf, überlassen; die beiden Isomeren wurden an einem präparativen Gaschromatographen über eine “Carbowax”-Säule getrennt.

Für die photoinduzierte Umsetzung von $C_5H_5Mn(CO)_3$ mit dem jeweiligen Olefin wurde ein Rayonet-Photoreaktor RPR verwendet, der 8 Lampen des Typs RUL 3500 Å (100 W) enthielt. Die Reaktionslösungen wurden in einem Schlenkrohr aus Duranglas bestrahlt und gleichzeitig mit einem wasserdurchströmten Kühlfinger von innen gekühlt.

Darstellung der Komplexe

Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-äthylen (Ia): vgl. [5].

Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-methylvinyläther (Ib): 0.58 g (2.84 mmol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ wurden in 100-150 ml THF 6 Stdn. bestrahlt. Zu der tief weinrot gefärbten Lösung des Zwischenkomplexes $C_5H_5Mn(CO)_2(THF)$ wurden bei 0°C etwa 5 ml Methylvinyläther (Sdp. $\sim 8^\circ C$) zugegeben. Die Farbe der Lösung hellte sich im Laufe einer Stunde nach gelb auf; nach einer weiteren Stunde wurde die klare Lösung auf 3-5 ml eingeeengt und mit der zehnfachen Menge Pentan versetzt. Im Methanol/Trockeneis-Bad kristallisierten über Nacht 0.40 g Ib (60%) aus; bei der Umkristallisation aus Diäthyläther fiel der Komplex in grossen, blütenförmigen Kristallen an (Zers. ab $22^\circ C$). (Gef.: C, 51.36; H, 4.78; Mn, 23.51; Mol. masse: 234 (massenspektroskopisch). $C_{10}H_{11}MnO_3$ (234.1) ber.: C, 51.30; H, 4.74; Mn, 23.46%.)

Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-(1,1-dimethoxyäthylen) (Ic): In einem wassergekühlten Schlenkrohr wurde eine Lösung von 1.40 g (6.86 mmol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ und 2 ml (ca. 21 mmol) 1,1-Dimethoxyäthylen in 100-150 ml Pentan über Nacht (~ 15 Stdn.) bestrahlt. Die klare, rote Lösung wurde auf etwa 10 ml eingeeengt und dann auf $-78^\circ C$ gekühlt, wobei sich ein orangegelbes

Kristallgemisch abschied. Dieses Produkt wurde im Laufe einiger Stunden bei Raumtemperatur i.Hochvak. weitgehend von $C_5H_5Mn(CO)_3$ befreit. Der ziegelrote Komplex Ic (Ausbeute 0.69 g (34%)) ist im $C_5H_5Mn(CO)_3$ -freien Zustand so temperatur- und luftempfindlich, dass eine befriedigende Charakterisierung durch Elementaranalyse nicht gelang. (Gef. Mol.masse: 264 (massenspektroskopisch). $C_{11}H_{13}MnO_4$ ber.: 264.2.)

Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-(cis-dimethoxyäthyl)en (Id): Eine Lösung von 1.20 g (5.88 mmol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ und 1 ml (~ 10.7 mmol) *cis*-Dimethoxyäthylen in ca. 150 ml Pentan wurde 5 Stdn. im Rayonet-Photoreaktor bestrahlt. Die tiefgelbe Lösung wurde auf 5-10 ml konzentriert und im Methanol/Trockeneis-Bad auf $-78^\circ C$ gekühlt. Der dabei auskristallisierende Komplex Id wurde zweimal aus Diäthyläther umkristallisiert und i.Hochvak. getrocknet. Ausbeute 1.03 g (66%) gelbe Kristalle, Zers. $46-48^\circ C$. (Gef.: C, 50.34; H, 5.14; Mn, 21.22; Mol.masse: 264 (massenspektroskopisch). $C_{11}H_{13}MnO_4$ (264.2) ber.: C, 50.01; H, 4.96; Mn, 20.80%.)

Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-(trans-dimethoxyäthyl)en (Ie): Bei der photo-induzierten Umsetzung von 1.60 g (7.84 mmol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ mit 1 ml (~ 10.8 mmol) *trans*-Dimethoxyäthylen wurden, analog wie bei der Darstellung von Id, gelbe Kristalle von Ie erhalten, die sich ab $51^\circ C$ zersetzten. Ausbeute 1.55 g (75%). (Gef.: C, 49.90; H, 4.95; Mn, 20.99; Mol.masse: 264 (massenspektroskopisch). $C_{11}H_{13}MnO_4$ (264.2) ber.: C, 50.01; H, 4.96; Mn, 20.80%.)

Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-tetramethoxyäthyl)en (If): vgl. [3].

Spektroskopische Untersuchungen

Die spektroskopischen Messungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 21 (Lösungsspektren in Cyclohexan im Bereich $4-6.5 \mu$, LiF-Optik, Eichung mit der Polystyrol-Bande bei 1601 cm^{-1}).

1H -NMR-Spektren: Varian A60 bzw. Varian EM-360 (Spektren in Aceton- d_6 bei der Arbeitstemperatur der Spektrometer ($\sim 35^\circ C$). Jeol C 60HL (Tiefstemperaturspektren in Dimethyläther- d_6 , Temperaturmessung im Bereich von 0 bis $-90^\circ C$ mit Hilfe der Signalaufspaltung von Methanol).

Massenspektren: Atlas CH4, Elektronenstoss-Ionenquelle AN4.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten, der Dynamit Nobel AG, Lülsdorf, für die Überlassung von *cis/trans*-Dimethoxyäthylen sehr dankbar.

Literatur

- 1 M. Herberhold und H. Brabetz, Z. Naturforsch. Sect. B, 26 (1971) 656.
- 2 M. Chisholm und H.C. Clark, Inorg. Chem., 12 (1973) 991.
- 3 M. Herberhold, C.G. Kreiter, S. Stüber und G.O. Wiedersatz, J. Organometal. Chem., 96 (1975) 89.
- 4 H.P. Kögler und E.O. Fischer, Z. Naturforsch. Sect. B, 15 (1960) 676.
- 5 E.O. Fischer und M. Herberhold, Essays in Coordination Chemistry, Exper. Suppl. IX, 259; Birkhäuser Verlag, Basel 1964.

- 6 R.J. Angelici und W. Loewen, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 682.
- 7 M. Herberhold und C.R. Jablonski, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 767.
- 8 M. Herberhold, G.O. Wiedersatz und C.G. Kreiter, *Z. Naturforsch. Sect. B*, 30 (1975), in Vorbereitung.
- 9 J.K.P. Ariyaratne und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1.
- 10 A. Cutler, S. Raghunath und M. Rosenblum, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 381.
- 11 M. Herberhold und C.R. Jablonski, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 778.
- 12 vgl. M. Herberhold und H. Brabetz, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 902.
- 13 H. Alt, M. Herberhold, C.G. Kreiter und H. Strack, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 353.
- 14 H. Alt, M. Herberhold, C.G. Kreiter und H. Strack, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) 491.
- 15 C.E. Holloway, G. Hulley, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 53; *ibid.*, (1970) 1653.
- 16 J. Ashley-Smith, I. Douek, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 1776.
- 17 J. Ashley-Smith, Z. Douek, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 128.
- 18 E.J. Corey, J.D. Bass, R. LeMathieu und R.B. Mitra, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1967) 5570.
- 19 S.M. McElvain und H.F. McShane, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 2662; S.M. McElvain und G.R. McKay, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 5601.
- 20 R.W. Hoffmann und H. Häuser, *Tetrahedron Lett.*, (1964) 197; *Tetrahedron*, 21 (1965) 891.