

ÜBERGANGSMETALL-FULVEN-KOMPLEXE [1].

VI. FULVENALLEN ALS KOMPLEXLIGAND.

ÜBER DICARBONYL( $\eta$ -CYCLOPENTADIENYL)(FULVENALLEN)-MANGAN  
UND HEXACARBONYL(FULVENALLEN)-DIEISEN.

FRANK EDELMANN\* und ULRICH BEHRENS

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der  
Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,  
D 2000 Hamburg 13 (BRD)

(Eingegangen den 17. Dezember 1976)

SUMMARY

The synthesis of dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(fulvenallene)-manganese and hexacarbonyl(fulvenallene)diiron, the first complexes of fulvenallene, is described. The compounds are formed by reaction of the ligand with  $C_5H_5Mn(CO)_2THF$  and  $Fe_2(CO)_9$ , respectively. Their structures are determined from spectroscopic investigations.  $C_5H_5Mn(CO)_2$ (fulvenallene) is the first allene complex of manganese. Unsubstituted fulvene reacts with  $Fe_2(CO)_9$  to form the known tetracarbonylbis(methylcyclopentadienyl)diiron.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Darstellung von Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(fulvenallen)-mangan und Hexacarbonyl(fulvenallen)-dieisen, den ersten Komplexen des Fulvenallens, wird beschrieben. Die Verbindungen entstehen durch Umsetzung des Liganden mit

$C_5H_5Mn(CO)_2$ THF bzw.  $Fe_2(CO)_9$ . Ihre Strukturen werden aus spektroskopischen Untersuchungen abgeleitet.  $C_5H_5Mn(CO)_2$ - (Fulvenallen) ist der erste Allenkomplex des Mangans. Unsubstituiertes Fulven reagiert mit  $Fe_2(CO)_9$  zum bekannten Tetracarbonyl-bis(methylcyclopentadienyl)-dieisen.

---

Fulvenallen ist bisher nicht als Ligand in metallorganischen Carbonylkomplexen bekannt geworden. Die Umsetzung dieses instabilen Olefins mit Metallcarbonylen erschien deshalb von Interesse, da in dieser Substanz sowohl ein Fulvensystem als auch ein Allen vorliegt.

Durch die Umsetzung von photochemisch erzeugtem  $C_5H_5Mn(CO)_2$ THF mit Fulvenallen wurde jetzt Dicarbonyl-( $\eta$ -cyclopentadienyl)(fulvenallen)-mangan (1) zugänglich, bei dem es sich unseres Wissens um den ersten Allenkomplex des Mangans handelt [2]. Zwar wurde die Umsetzung von Tetraphenylallen mit  $C_5H_5Mn(CO)_3$  erwähnt [3,4], doch ergaben sich keine Anhaltspunkte für die Bildung eines Allen- $\eta$ -Komplexes. In Verbindung (1) liegt zugleich die erste Koordinationsverbindung des Mangans mit einem Fulven vor.

Unsubstituiertes Fulven reagiert mit  $Fe_2(CO)_9$  in Pentan unter Bildung des bekannten Tetracarbonyl-bis-(methylcyclopentadienyl)-dieisens [5]. (Fulven) $Fe_2(CO)_6$  ließ sich bei dieser Umsetzung nicht isolieren. Der Komplex ist jedoch durch Reaktion von Acetylen mit  $Fe_3(CO)_{12}$  zugänglich [6].

Dagegen ließ sich nun durch Umsetzung von  $Fe_2(CO)_9$  mit Fulvenallen in THF direkt der enologe Fulvenkomplex, Hexacarbonyl(fulvenallen)-dieisen (2), isolieren.

Zusammensetzung und Struktur der neuen Verbindungen

ergeben sich aus der Elementaranalyse und spektroskopischen Befunden (IR, MS,  $^1\text{H-NMR}$ ).

(a)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$  (Fulvenallen)

Das IR-Spektrum (in KBr) weist im Bereich  $1500\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$  neben den Absorptionen der Carbonylliganden ( $1979\text{ (A')}$  und  $1913\text{ (A'') cm}^{-1}$ ) eine weitere Bande auf, die der  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Gruppe zuzuordnen ist ( $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}=\text{C})\ 1696\text{ cm}^{-1}$ ). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $90\text{ MHz}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS) zeigt neben dem Singulett für die  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen ( $\delta\ 4.02\text{ ppm}$ , Int. 5) zwei Dubletts (Int. 1) bei  $\delta\ 5.66$  bzw.  $6.17\text{ ppm}$  (AX-System,  $J = 2.4\text{ Hz}$ ), sowie zwei Multipletts (Int. 2) bei  $\delta\ 5.87$  und  $6.62\text{ ppm}$  (AA'XX'-System).

Die Ausbildung eines AA'XX'-Spinsystems durch die vier Ringprotonen beweist, daß keine Koordination des Fulvenallens über eine cyclische Doppelbindung vorliegt. Die beiden Allenprotonen (AX-System) zeigen eine deutliche Differenz in der chemischen Verschiebung ( $0.51\text{ ppm}$ ), was nur mit der Annahme erklärt werden kann, daß der Ligand über die exocyclische Doppelbindung gemäß Fig. 1 an das Mangan gebunden ist. In diesem Fall kommt nämlich ein Proton dem Zentralatom besonders nahe, wodurch es stärker als das entferntere zweite Proton abgeschirmt wird. Aus diesen Befunden ergibt sich eindeutig das Vorliegen eines echten  $\gamma$ -Allenkomplexes.

Im Massenspektrum beobachtet man das Molekülion bei  $m/e\ 266$  und die Fragmente, die durch sukzessive Abspaltung von CO und Ligand entstehen.

(b) (Fulvenallen)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$

Das IR-Spektrum (in KBr) ist vergleichbar [7,8] mit den Spektren anderer Komplexe der Zusammensetzung (Fulven)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ , ( $2080\text{ s}$ ,  $1998\text{ ss(breit)}$ ,  $1976\text{ w}$ ,  $1966\text{ w}$ ,  $1934\text{ m}$ ,

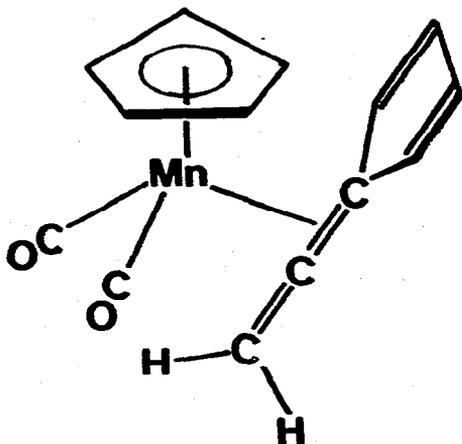


Fig. 1. Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(fulvenallen)-mangan.

1925  $\text{s cm}^{-1}$ ). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS) zeigt ein AA'XX'-System (zwei scheinbare Triplets, Int. 2) bei  $\delta$  3.63 und 4.06 ppm. Die Allenprotonen absorbieren als zwei Singulets (Int. 1) bei  $\delta$  5.45 und 6.00 ppm. Hieraus ergibt sich die in Fig. 2 abgebildete Struktur.

Das Massenspektrum zeigt das Molekülion bei  $m/e$  370 und sechs Fragmente, die durch sukzessive Abspaltung von CO entstehen.

#### PRÄPARATIVER TEIL

Die Umsetzungen wurden unter Schutzgas ( $\text{N}_2$ ) und in getrockneten (Na/K-Legierung) und  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

#### (a) Dicarbonyl-( $\eta$ -cyclopentadienyl)(fulvenallen)-mangan

Zur durch UV-Bestrahlung hergestellten Lösung von 10 mmol  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$  (1) [9] in 100 ml THF werden bei  $-20^\circ\text{C}$

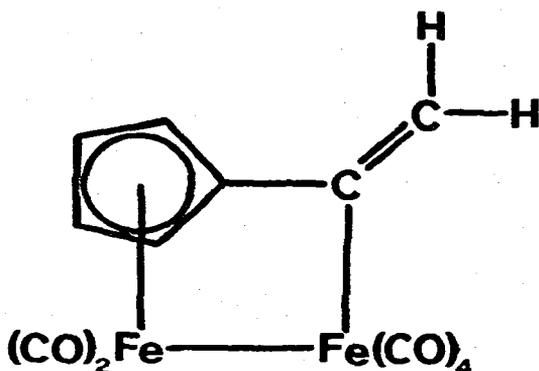


Fig. 2. Hexacarbonyl(fulvenallen)-dieisen.

10 mmol Fulvenallen [10] in 20 ml THF gegeben. Unter Rühren wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und von wenig braunem Niederschlag abfiltriert. Die orangefarbene Lösung wird eingeeengt, das zurückbleibende rote Öl in Hexan aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: Benzol/Hexan 1:1). Aus dem stark eingeeengten Eluat kristallisieren in der Tiefkühltruhe ca. 300 mg  $C_5H_5Mn(CO)_3$ . Die Mutterlauge wird erneut an Kieselgel chromatographiert. Das Eluat der roten Zone liefert nach Einengen und Abkühlen hellrote, glänzende Blättchen von  $C_5H_5Mn(CO)_2$  (Fulvenallen) (1), die aus Hexan umkristallisiert werden können. Ausbeute: 150 mg (7%).

Eigenschaften: orangefarbene Kristalle, löslich in Hexan, Benzol, Ether, Aceton, Chloroform. Schmelzpunkt:  $91^{\circ}C$ . Gef.: C, 63.62; H, 4.33; O, 11.80; Mn, 20.11%.  $C_{14}H_{11}MnO_2$  ber.: C, 63.17; H, 4.17; O, 12.02; Mn, 20.64%.

(b) Hexacarbonyl(fulvenallen)-dieisen

34 mmol  $Fe_2(CO)_9$  werden in 300 ml THF von  $-30^{\circ}C$  suspendiert und mit einer ebenfalls vorgekühlten Lösung von 17 mmol Fulvenallen in 50 ml THF versetzt. Man rührt

1 Stunde bei Raumtemperatur. Die schwarzbraune Lösung wird im Vakuum eingedampft und restliches  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  bei  $10^{-3}$  Torr möglichst abgepumpt. Es wird mit 50 ml Pentan ausgewaschen, der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert. Mit Benzol läßt sich eine lange dunkelrote Zone eluieren. Das eingeeengte Eluat wird erneut an Kieselgel chromatographiert. Mit Hexan wird eine rote Zone von der Säule gewaschen. ( Mit Benzol als Laufmittel bilden sich nachfolgend noch zwei braune Zonen, aus denen keine definierten Verbindungen gewonnen werden können. ) Die Hexanlösung wird auf ca. 1 ml eingeeengt. In der Tiefkühltruhe tritt fast vollständige Kristallisation ein. Nach Trocknung im Hochvakuum bildet die Substanz violette, schwach glänzende Kristalle. Ausbeute: 120 mg (2%).

Eigenschaften: violette Kristalle, äußerst leicht löslich in Hexan, Benzol, Ether, Aceton, Chloroform. Schmelzpunkt:  $134^\circ\text{C}$  (Zers.) Gef.: C, 42.32; H, 1.83%.  $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$  ber.: C, 42.22; H, 1.64; O, 25.95; Fe, 30.19%. Die geringen Ausbeuten bei den Fulvenallenkomplexen lassen sich auf die große Polymerisationsneigung des Fulvenallens, die zudem durch Übergangsmetalle katalysiert wird, zurückführen.

(c) Tetracarbonyl-bis(methylcyclopentadienyl)-dieisen  
aus Fulven und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Eine Lösung von Fulven [11] (~7 mmol) in 100 ml Pentan wird mit 33 mmol  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  versetzt und drei Stunden gekocht. Es wird von wenig dunklem Rückstand abfiltriert und die Lösung in die Tiefkühltruhe gestellt, wobei violette Plättchen der oben genannten Substanz auskristallisieren. Ausbeute: 500 mg (20%).

Schmelzpunkt: 95°C. Gef.: C, 49.13; H, 3.98; Fe, 29.46%.  $C_{16}H_{14}Fe_2O_4$  ber.: C, 50.31; H, 3.69; O, 16.76; Fe, 29.24%.

## D A N K

Der BASF Aktiengesellschaft danken wir für die Überlassung von Pentacarbonyleisen.

## LITERATUR

- 1 V. Mitteilung: U.Behrens, D.Karnatz und E.Weiss, J. Organomet. Chem., 117(1976) 171. - Zugleich 1. Mitteilung über Übergangsmetall-Cumulen-Komplexe.
- 2 F.L.Bowden und R.Giles, Coord. Chem. Rev., 20(1976) 81.
- 3 A.Nakamura, P.J.Kim und N.Hagihara, J. Organomet. Chem., 3(1965) 7.
- 4 A.Nakamura, Bull. Chem. Soc. Jap., 39(1966) 543.
- 5 L.T.Reynolds und E.Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., 9(1959) 86.
- 6 E.Weiss, W.Hübel und R.Merényi, Chem. Ber. 95(1962) 1155.
- 7 E.Weiss und W.Hübel, Chem. Ber. 95(1962) 1186.
- 8 P.L.Pauson, M.A.Sandhu und W.E.Watts, J. Chem. Soc. (C), (1968) 860.
- 9 W.Strohmeier, C.Barbeau und D.v.Hobe, Chem. Ber., 96(1963) 3254.
- 10 U.E.Wiersum und T.Nieuwenhuis, Tetrahedron. Lett., 28(1973) 2581.
- 11 E.Sturm und K.Hafner, Angew. Chem., 76(1964) 862; Angew. Chem. Int. Ed., 3(1964) 749.