

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL–CARBIN-KOMPLEXE

IL*. NUKLEOPHILE ADDITION VON t-BUTYLISOCYANID AM CARBIN-KOHLSTOFFATOM VON DICARBONYL-CYCLOPENTADIENYL-PHENYLCARBIN-MANGAN-TETRACHLOROBORAT

E.O. FISCHER*, W. SCHAMBECK und F.R. KREISSL

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität, München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

(Eingegangen den 12. Februar 1979)

t-Butylisocyanid reagiert mit den neutralen Carbincomplexen *trans*-Br(CO)₄-MCC₆H₅ (M = Cr, W) unter Substitution von Carbonylgruppen [2]. Wir haben jetzt bei der Umsetzung von t-Butylisocyanid mit dem salzartigen Carbin-komplex [C₅H₅(CO)₂MnCC₆H₅][BCl₄] [3] einen andersartigen Reaktionsverlauf gefunden. Die Reaktanden setzen sich bei -50°C in Dichlormethan unter Bildung einer tiefgrünen Lösung um, aus der sich ein ebenso gefärbtes Kristallpulver isolieren lässt**. Zwei Banden im ν(CO)-Bereich des IR-Spektrums der Substanz (Tab. 1) zeigen, dass keine CO-Substitution stattgefunden hat. C, H,

TABELLE 1

KBR-IR-SPEKTREN DER KOMPLEXE I UND II (cm⁻¹)

	ν(CN)	ν(CO)	
I		2083vs	2047vs
II	2202s	2012vs	1951vs

TABELLE 2

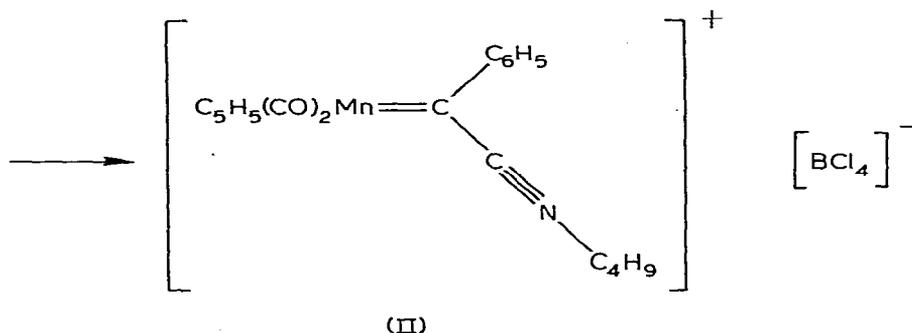
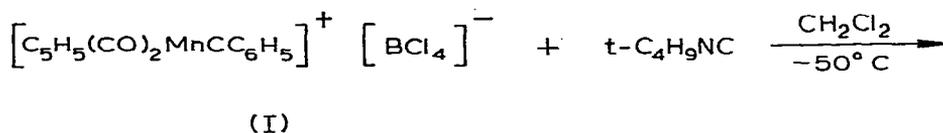
¹H-NMR-DATEN DES KOMPLEXES II (CD₂Cl₂; -40°C; δ (ppm) bezogen auf δ (CDHCl₂) 5.4)

8.03 (m, 5H); 5.65 (s, 5H); 1.84 (s, 9H)

Mn, N-Elementaranalysen sowie das ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 2) weisen auf die Entstehung eines 1/1-Addukts [C₅H₅(CO)₂MnCC₆H₅][BCl₄]·C₄H₉NC hin, für das wir die Struktur II annehmen.

*XXXVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

**Entsprechende Verbindungen wurden auch mit cyclo-Hexyl- und Methylisocyanid erhalten.



Diese Formulierung wird durch folgende experimentelle Befunde gestützt:

1. Anhand des ^{13}C -NMR-Spektrums (Tab. 3) lässt sich die Addition an das Carbinkohlenstoffatom gut verfolgen. Dieses erfährt infolge einer partiellen Ladungsübertragung vom eintretenden Isocyanid her eine Hochfeldverschiebung. Die Signale der CO-Liganden und des C(1)-Atoms des Phenylsubstituenten werden paramagnetisch verschoben, was in Übereinstimmung mit bisherigen Beobachtungen [4,5] auf die kleinere π -Bindungsfähigkeit des neuen Liganden $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CNC}_4\text{H}_9$ zurückzuführen ist. Die Signale der restlichen Kohlenstoffatome ändern ihre Lage nur wenig; das dem ursprünglichen Carbin-C-Atom benachbarte Isocyanid-C-Atom wurde aufgrund des geringen bis fehlenden Kern-Overhauser-Effekts [6] nicht registriert.

TABELLE 3

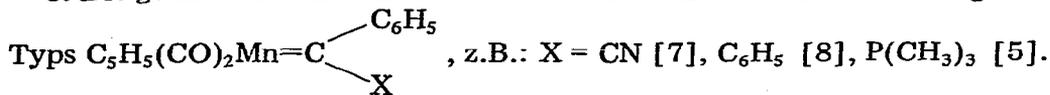
^{13}C -NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE I UND II IN CD_3COCD_3 (δ (ppm) bezogen auf δ (CD_3COCD_3) 206.5 ppm; Bruker HFX 90, Auflösung 0.11 ppm)

	I [3] (-70°C)	II (-50°C)
C Carbin	356.88	241.78
CO	209.41	229.59
C(1)(C ₆ H ₅)	146.30	150.18
C _{o,m,p} (C ₆ H ₅)	138.10	132.82
	135.18	130.01
	129.14	127.42
C ₅ H ₅	93.86	97.43
C ₄ H ₉ bzw. CH ₃	—	28.06
C	—	64.31

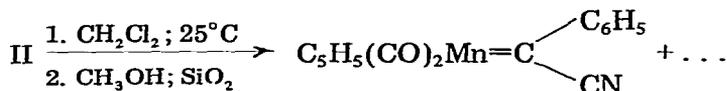
2. Im IR-Spektrum geht die Umwandlung I→II mit einer Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Banden nach kleineren Wellenzahlen einher, was erneut darauf hinweist, dass an die Stelle des Carbinliganden ein Ligand mit grösserem σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis getreten ist. Die Bande bei 2202 cm^{-1} ordnen wir einer $\nu(\text{CN})$ -

Schwingung zu. Sie liegt in einem für die $C\equiv N$ -Dreifachbindung typischen Bereich.

3. Die grüne Farbe ist charakteristisches Merkmal vieler Verbindungen des



4. Durch Thermolyse des Salzes II in Dichlormethan und anschließende chromatographische Aufarbeitung der Reaktionsmischung gelingt die Abspaltung des *t*-Butylrestes unter schonenden Bedingungen; man erhält Dicarboxyl-cyclopentadienyl-phenyl(cyano)carben-mangan III.



(III)

Die Identität des Reaktionsprodukts [vgl. 7] wurde durch Elementaranalysen, 1H -NMR, IR und Massenspektren gesichert.

Während derzeit schon eine Reihe von Übergangsmetallsubstituierten Ketenen, also Verbindungen mit dem Strukturelement $MC(R)CO$ bekannt sind [9], stellt Verbindung II unseres Wissens das erste Beispiel eines Metallkomplexes mit einem Keteniminyl-liganden $C(R)CNR'$ dar.

Experimenteller Teil

$[C_5H_5(CO)_2MnCC_6H_5][BCl_4] \cdot C_4H_9NC$ (II). Alle Arbeiten sind unter Stickstoff in getrockneten (Na, P_4O_{10}) und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen. 1.05 g (2.3 mmol) I $\cdot \frac{1}{2}CH_2Cl_2$ [3] werden bei $-50^\circ C$ in 100 ml Dichlormethan gelöst und mit 0.25 g (3 mmol) *t*-Butylisocyanid versetzt, wobei rasch ein Farbumschlag von gelb nach tiefgrün eintritt. Man rührt 30 min und setzt dann 300 ml auf $-50^\circ C$ vorgekühltes Pentan zu. Der ausfallende Niederschlag wird mit Pentan gewaschen. Zur weiteren Reinigung löst man ihn erneut bei $-50^\circ C$ in 50 ml Dichlormethan und fällt diesmal mit 300 ml Diethylether. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei $-30^\circ C$ erhält man II als tiefgrünes Pulver. Ausbeute: 0.98 g (86% bez. auf I). Gef.: C, 45.26; H, 4.21; Mn, 11.39; N, 2.65. $C_{19}H_{19}MnBCl_4NO_2$ ber.: C, 45.56; H, 3.82; Mn, 10.97; N, 2.80%; Mol.-Masse 500.9.

$C_5H_5(CO)_2MnC(C_6H_5)CN$ (III). 0.50 g (1.0 mmol) werden bei Raumtemperatur durch Auflösen in 20 ml Dichlormethan thermolysiert. Nach 5 min gibt man die Reaktionsmischung auf eine mit Kieselgel 60 (Fa. Merck Darmstadt) gefüllte Chromatographiersäule und eluiert anschliessend mit N_2 -gesättigtem Methanol bei $+10^\circ C$ eine grüne Zone. Nach Entfernen des Lösungsmittels und mehrmaliger Umkristallisation aus Pentan erhält man Dicarboxyl-cyclopentadienyl-phenyl-(cyano)carben-mangan als tiefgrünes Kristallpulver. Ausbeute: 0.14 g (48% bez. auf II). Gef.: C, 61.78; H, 3.62; Mn, 18.01; N, 4.71; Molmasse 291 (MS). $C_{15}H_{10}MnNO_2$ ber.: C, 61.87; H, 3.46; Mn, 18.87; N, 4.81%; Mol.-Masse 291.2.

Literatur

- 1 E.O. Fischer und P. Friedrich, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 E.O. Fischer, A. Ruhs und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 805.
- 3 E.O. Fischer, E.W. Meineke und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1140.
- 4 L.J. Todd and J.R. Wilkinson, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 1.
- 5 F.R. Kreissl, P. Stückler und E.W. Meineke, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3040.
- 6 J.H. Noggle und R.E. Schirmer, *The Nuclear Overhauser Effect: Chemical Applications*, Academic Press, New York, London, 1971.
- 7 E.O. Fischer, P. Stückler und F.R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1977) 197.
- 8 W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 486.
- 9 F.R. Kreissl, K. Eberl und W. Uedelhoven, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3782.