

SYNTHESE ALLENYLIDENVERBRÜCKTER $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2$ -KOMPLEXE

HEINZ BERKE

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, 7750 Konstanz (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 10. Juli 1979)

Summary

Diorganoallenylidene compounds of the $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2$ fragment are described, which are obtained by the reaction of monomeric $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -allenylidene complexes with the $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ reagent.

Zusammenfassung

Diorganoallenylidenverbindungen des $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2$ -Fragments werden beschrieben, die durch Reaktion monomerer $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Allenyliden Komplexe mit $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Reagenz erhalten werden.

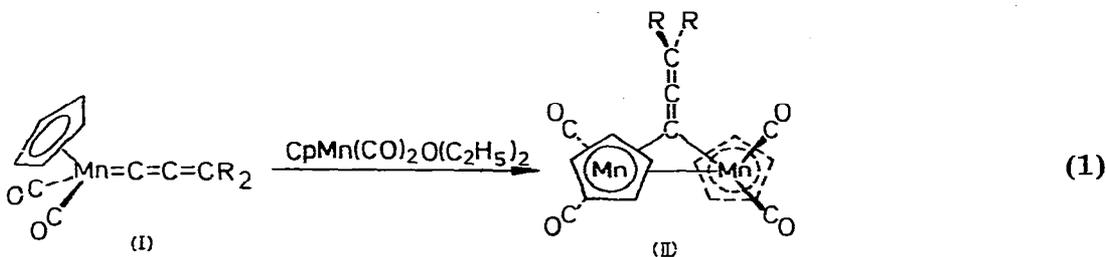
Einleitung

Die Fähigkeit des $\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_4$ -Fragmentes, ungesättigte Spezies mit "single-faced" π -Acceptorcharakter zu stabilisieren, ist durch die Isolierung von μ -Vinyliden [1,2]- und μ -Carbenverbindungen [3] belegt und auch theoretisch verständlich [4]. Die erwähnten Ligandeneigenschaften, die eine Fixierung an das $\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_4$ -Fragment erlauben, sind auch dem Allenylidenrest, $|\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$ zu eigen, der bereits durch Bindung in monomeren Komplexen [5,6,7] als endständiger Ligand stabilisiert werden konnte.

Resultate und Diskussion

Lässt man $\text{CpMn}(\text{CO})_2=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$ -Verbindungen vom Typ I die nach Lit. 6 dargestellt wurden, mit $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Etherkomplex [5] bei -10°C in Ether reagieren, so erhält man nach chromatographischer Aufarbeitung entsprechend der Gl. 1 die tiefgefärbten Komplexe IIa–IIId, die z.T. lichtempfindlich, aber bis auf IIId thermisch sehr stabil sind. Hinweise auf die Existenz der Verbindungen

IIa–IIc konnten bereits durch die thermoanalytische Untersuchung der Verbindungen



Ia, IIa, R = t-Bu
 Ib, IIb, R = C₆H₁₁
 Ic, IIc, R = C₆H₅
 Id, IId, R = CH₂C₆H₅

ungen vom Typ I [6] erhalten werden. Die Strukturen der Verbindungen IIa–IId, die mit Ausnahme von IId nur der in Gl. 1 gezeigte transoiden Anordnung entsprechen, wurden aus spektroskopischen Befunden ermittelt.

Die IR-Spektren, die in Tabelle 1 aufgeführt sind, belegen durch das Auftreten von 3–4 gekoppelten $\nu(\text{C—O})$ -Banden die Verknüpfung der CpMn(CO)₂-Einheiten.

Eine Zuordnung der Verbindungen IIa–IId zu einer *cisoiden* oder *transoiden* Struktur ist aufgrund der IR-Spektren nicht möglich. C_{2h} bzw. C_{2v}-Symmetrie der lokalen Cp₂Mn₂(CO)₄-Elemente müsste zwar eine Unterscheidung ermöglichen. Die Anbindung des Allenylidenliganden erniedrigt die Symmetrie des Gesamtmoleküls jedoch erheblich, so dass mehr als zwei bzw. drei Banden — die zusätzlichen zwar weniger intensiv — zu erwarten sind. Die Allenylidenabsorption in Tabelle 1 ist gegenüber solchen der monomeren Komplexe [6] um ca. 50–60 cm⁻¹ langwellig verschoben.

Die ¹H-NMR-Spektren dagegen sollten eindeutige Indizien für das bevorzugte Cp₂Mn₂(CO)₄-Gerüst liefern, denn in der *cisoiden* Struktur sind die beiden Reste der Allenylidengruppen nicht mehr magnetisch äquivalent (s. Tabelle 2).

IId zeigt ein Spektrum, das nur durch die Annahme eines Gemisches aus *cis*- und *trans*-Anordnung der Cp-Ringe erklärbar ist. In den übrigen Spektren entsprechen die Resonanzen der Allenylidenreste qualitativ denen der mono-

TABELLE 1

$\nu(\text{C—O})$ UND $\nu(\text{C—C—C})$ -BANDEN DER ALLENYLIDENKOMPLEXE IIa–IId. LÖSUNG n-HEXAN

Verbindung	$\nu(\text{C—O})$ (cm ⁻¹)	$\nu(\text{C—C—C})$ (cm ⁻¹)
IIa	1982(m), 1954(sst), 1928(s)	1862(s)
IIb	1993(ss), 1983(s), 1958(sst), 1930(st)	1878(ss)
IIc	1982(m), 1958(sst), 1932(st)	1873(ss)
IId	2010(ss), 1985(m), 1953(sst), 1931(sst)	1887(ss)

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE IIa–IId. CHEMISCHE VERSCHIEBUNG IN δ , ppm RELATIV TMS (35°C)

Verbindung	Cp	R
IIa	4.7	1.4
IIb	4.64	1.0–2.2
IIc	4.69	7.25, 7.33, 7.71, 7.78
IId (cis/trans)	4.52, 4.71	0.63, 0.82, 1.3 (CH ₂) 7.31, 7.39 (C ₆ H ₅)

meren Verbindungen [6]. Eine *transoide* Struktur ist somit für IIa–IIc anzunehmen, wie sie auch in einem μ -Vinyliden-Komplex gefunden wurde [2]. Versuche, die Isomeren von IId zu trennen schlugen fehl. Vermutlich stehen beide bei Raumtemperatur miteinander im Gleichgewicht. Ein Isomerisierungsprozess wäre über die intermediäre Abspaltung eines CpMn(CO)₂-Fragments denkbar. Die thermische Labilität von IId spricht für eine locker gebundene CpMn(CO)₂-Einheit.

Die mit den Verbindungen IIa–IId beschriebene Serie stellt die erste Reihe von Vertretern einer Substanzklasse dar, in der der carbenoide Allenylidenrest eine Brückenfunktion wahrnimmt.

Experimentelles

Die Arbeiten müssen unter Luft- und Wasserausschluss vorgenommen werden.

Allgemeine Darstellung der Verbindungen von Typ II

612 mg (3 mmol) CpMn(CO)₃ werden in Ether bei –80°C eine Stunde mit einer Quecksilberhochdrucklampe belichtet. Zu der noch kalten Lösung des Etherkomplexes gibt man 1 mmol Ia–Id und hält diese Lösung eine Stunde bei –10°C. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt im einzelnen nach folgenden Vorschriften:

a. μ -3,3-Di-*t*-butylallenylidenbis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan] (IIa)

Rohes IIa, nach obiger Vorschrift erhalten, wird in Petrolether gelöst und an einer Al₂O₃-Säule Akt. III–IV bei –25°C mit Petrolether chromatographiert. Zunächst wird überschüssiges CpMn(CO)₃ abgefangen, später eluiert man als braune Zone IIa. Der Petrolether wird bis zur beginnenden Kristallisation abgedampft. Bei –80°C fallen nach mehreren Tagen schwarzbraune Kristalle an, die nach dem Trocknen analysenrein sind. Ausbeute 286 mg (57%) IIa. MS: *m/e* 446, [M – 2 CO]⁺; 418, [M – 3 CO]⁺; 390, [M – 4 CO]⁺; 375, [M – 4 CO, CH₃]⁺; 333, [M – 4 CO, *t*-Bu]⁺; 270, [CpMnC₃(*t*-Bu)₂]⁺; 120, [CpMn]⁺. Analyse: Gef.: C, 59.85; H, 5.89; Mn, 22.27; C₂₅H₂₈Mn₂O₄ ber.: C, 59.77; H, 5.62; Mn, 21.87%.

b. μ -3,3-Dicyclohexylallenylidenbis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan] (IIb)

Aufarbeitung wie unter a. Ausbeute 300 mg (54%) IIb. MS: *m/e* 554, [M]⁺;

526, $[M - CO]^+$; 498, $[M - 2 CO]^+$; 471, $[M - cy]^+$; 470, $[M - 3 CO]$; 443, $[M - cy, CO]^+$; 415, $[M - cy, 2 CO]^+$; 387, $[M - cy, 3 CO]^+$; 359, $[M - cy, 4 CO]^+$. Analyse: Gef.: C, 62.91; H, 5.88; Mn, 19.58. $C_{29}H_{32}Mn_2O_4$ ber.: C, 62.82; H, 5.82; Mn, 19.82%.

c. μ -3,3-Diphenylallenylidenbis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan] (IIc)

IIc, nach obiger Vorschrift erhalten, wird an einer Al_2O_3 -Säule Akt. II–III bei $-25^\circ C$ mit Petrolether/Toluol (9 : 1) unter Ausschluss von hellem Tageslicht chromatographiert. Die olivgrüne Zone wird abgefangen und vom Lösungsmittel befreit. Nach Aufnahmen in wenig CH_2Cl_2 wird ein 10–15 facher Überschuss an Petrolether hinzugefügt und die Lösung mehrere Tage bei $-80^\circ C$ zur Kristallisation belassen. Nach Absaugen und Trocknen der schwarzen Kristalle erhält man 410 mg (76%) IIc. MS: *m/e* 542, $[M]^+$; 486, $[M - 2 CO]^+$; 430, $[M - 4 CO]^+$; 310, $[M - 4 CO, CpMn]^+$; 120, $[CpMn]^+$. Analyse: Gef.: C, 64.00; H, 3.79; Mn, 19.92. $C_{29}H_{26}Mn_2O_4$ ber.: C, 64.22; H, 3.72; Mn, 20.26%.

d. μ -3,3-Dibenzylallenylidenbis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan] (IIId)

IIId, nach obiger Vorschrift erhalten, wird an einer Aluminiumoxidsäule (Akt. III–IV) bei $-25^\circ C$ in Petrolether/ CH_2Cl_2 (9 : 1) chromatographiert. Die rotviolette Zone, die nach $CpMn(CO)_3$ und Id eluiert wird, wird eingengt und aus Petrolether bei $-80^\circ C$ umkristallisiert. Die sich abscheidenden thermisch labilen und lichtempfindlichen Kristalle werden abgesaugt, getrocknet und unterhalb Raumtemperatur im Dunklen aufbewahrt. Ausbeute 470 mg (82%). Analyse: Gef.: C, 64.83; H, 4.57; Mn, 18.83. $C_{31}H_{24}Mn_2O_4$ ber.: C, 65.28; H, 4.24; Mn, 19.26%.

Dank

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Universität Konstanz für ihre finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H. Berke, Z. Naturforsch., zur Veröffentlichung eingereicht.
- 2 A.B. Antonova, N.E. Kolobova, P.V. Petrovsky, B.V. Lokshin und N.S. Obezyuk, J. Organometal. Chem., 137 (1977) 55; A.N. Nesmeyanov, G.G. Aleksandrov, A.B. Antonova, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und Yu.T. Struchkov, J. Organometal. Chem., 110 (1976) C36.
- 3 W.A. Herrmann, B. Reiter und H. Biersach, J. Organometal. Chem., 97 (1975) 245.
- 4 P. Hofmann, Angew. Chem., zur Veröffentlichung eingereicht.
- 5 H. Berke, Angew. Chem., 88 (1976) 684.
- 6 H. Berke, Chem. Ber., zur Veröffentlichung eingereicht.
- 7 E.O. Fischer, H.J. Kalder, A. Frank, F.H. Köhler und G. Huttner, Angew. Chem., 88 (1976) 683.