

*Journal of Organometallic Chemistry*, 218 (1981) 361–368  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**DER AUSTAUSCH DES CYCLOPENTADIENYLLIGANDEN IM  
METHYLCYCLOPENTADIENYLMANGAN(I)TRICARBONYL.  
UNTERSUCHUNGEN ZUR KONKURRIERENDEN KOMPLEXBILDUNG  
MIT METHYLSUBSTITUIERTEN BENZOLEN \***

HANS-WERNER FURK, JOSEF LÖSCH und HELLMUT SINGER \*

*Universität Mainz, Fachbereich Chemie, Becher Weg 34 - SB 1, D 6500 Mainz (B.R.D.)*

(Eingegangen den 7. April 1981)

**Summary**

Exchange of the cyclopentadienyl ligand in methylcyclopentadienylmanganese(I) tricarbonyl with methyl-substituted benzenes is catalysed by  $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$  and leads to the cations  $[\text{arene-Mn}(\text{CO})_3]^+$ . The methylbenzenes isomerize and disproportionate during the reaction. The distribution of the arenes between the solution and the complex ions has been determined. The different complexing abilities of the arenes lead to the proposal of an associative mechanism for the ligand exchange.

**Zusammenfassung**

Die von  $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$  katalysierte Substitution des Cyclopentadienylliganden im Methylcyclopentadienyl-mangantricarbonyl durch methylsubstituiertes Benzol führt zu den Komplexionen  $[\text{Aromat-Mn}(\text{CO})_3]^+$ . Die eingesetzten Methylbenzole isomerisieren und disproportionieren während der Reaktion. Die Verteilung der Aromaten zwischen der Reaktionslösung und den Komplexionen wurde untersucht. Aus dem unterschiedlichen komplexchemischen Verhalten der Methylbenzole wird auf einen assoziativen Reaktionsablauf geschlossen.

**Einleitung**

Die Substitutionsreaktion des Methylcyclopentadienylmangantricarbonyls (Methylcymentren) mit methylsubstituierten Benzolen in Gegenwart von Aluminiumhalogeniden ist beschrieben worden [1]. Aufgefallen war dabei, dass mit den Trimethylbenzolen und den höher methylierten Homologen die Aus-

\* Herrn Prof. Kämmerer zum 70. Geburtstag gewidmet.

beuten der Komplexionen  $[\text{Aromat-Mn}(\text{CO})_3]^+$  sehr deutlich abfielen. Andererseits ging aus den Umsätzen der Zersetzung dieser Komplexionen mit Natriumjodid in Aceton oder mit Phenanthrolin [1] ebenso wie aus kinetischen Untersuchungen von Substitutionsreaktionen dieser und ähnlicher Aromatenkomplexe [2,3] hervor, dass die Stabilität der Komplexe mit der Anzahl der Methylgruppen am Benzolring steigt. Die Substitutionsreaktion des Methylcymantrens mit höher methylierten Benzolen scheint danach kinetisch gehemmt zu sein, so dass, etwas abhängig von den Reaktionsbedingungen, mit Toluol bzw. mit *o*- oder *m*-Xylol die höchsten Ausbeuten erzielt werden. Weitere Experimente sollten diese Effekte verdeutlichen und die daraus abgeleiteten Vorstellungen über den Ablauf der Reaktion bestätigen.

### Ergebnisse

Bei den erforderlichen recht drastischen Reaktionsbedingungen für die Austauschreaktion des Cyclopentadienylliganden im Methylcymantren durch die Benzolderivate  $(\text{CH}_3)_n\text{C}_6\text{H}_{(6-n)}$  mit  $n = 0-6$  entstehen z.T. komplexe Produktgemische, weil im eingesetzten Aromaten mit Ausnahme des Benzols in Gegenwart der Lewisäure Methylgruppenverschiebungen [4,5] sowie Methylgruppenübertragungen [6] eintreten. Die über die Isomerisierungen und Disproportionierungen gebildeten Aromaten können die Austauschreaktion ebenfalls eingehen.

Wird ein methylsubstituiertes Benzol mit  $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$  zwei bis drei Stunden auf  $115^\circ\text{C}$  erhitzt, so stellt sich eine Verteilung von Aromaten ein (Tab. 1). Bei isomeren Ausgangsverbindungen ergaben sich unabhängig von der Stellung der Methylgruppen gleiche relative Mengen aller beteiligten Aromaten. Ausgehend von den Dimethylbenzolen stimmen die gefundenen Werte mit Literaturangaben, bei denen  $\text{BF}_3 + \text{HF}$  als Katalysator bei  $120^\circ\text{C}$  benutzt wurde, grob überein [6]. Mit dem von uns benutzten Katalysatorsystem lagen aber in der Regel mehr entmethylierte Benzolderivate als höher methylierte Produkte vor; ein Effekt, der an ethylsubstituierten Benzolen auch bei Verwendung von  $\text{BF}_3 + \text{HF}$  beobachtet wurde [8]. Diese Nebenreaktionen werden auch die Ursache für einzelne nicht identifizierte und wenig intensive Peaks in den Gaschromatogrammen sein.

Isomere mit benachbarten Methylgruppen entstehen aus sterischen Gründen in geringerem Masse [5-7]. So treten (*p* + *m*)-Xylol und *o*-Xylol entsprechend ihrem theoretischen Gleichgewicht [5] ungefähr im Verhältnis 4/1 auf. Bei den Trimethylbenzolen überwiegt das 1,2,4-Derivat, das eine deutlich höhere statistische Bildungswahrscheinlichkeit gegenüber dem sterisch begünstigten Mesitylen aufweist. Nach Tab. 1 liegen 1,2,4-, 1,3,5- und 1,2,3-Trimethylbenzol in einem Verhältnis von etwa 60/30/5 vor; für das theoretische Gleichgewicht wird ein Verhältnis von 60/31/9 angegeben [5]. Danach ist das 1,2,3-Trimethylbenzol im Experiment unterrepräsentiert.

Bei den Tetramethylbenzolen finden wir das 1,2,3,4-Derivat in geringer Menge (Durol + Isodurol zu 1,2,3,4-Tetramethylbenzol wie ca. 18/1), während es bei der Umsetzung von Durol, Pentamethylbenzol oder Mesitylen mit  $\text{BF}_3$  gar nicht aufgetreten ist [5]; ebenso ist das 1,2,3-Derivat bei der Isomerisierung von Mesitylen bzw. Pseudocumol mit  $\text{BF}_3$  nicht registriert worden [5].

TABELLE 1. VERTEILUNG DER METHYLBENZOLE NACH BEHANDLUNG VERSCHIEDENER AUSGANGSAROMATEN MIT 1/5 ÄQUIVALENT  $AlCl_3$  UNTER 2 atm  $HCl$ -GAS BEI  $110^\circ C$  IN HEPTAN (Reaktionszeit 2—3 Stunden)

Ausgangs- aromat	Anteil der Aromaten in %										
	$C_6H_6$	$PhCH_3$	(p + m)-Xylol	o-Xylol	Mesityl	1,2,4-Tri-methyl-benzol	1,2,3-Tri-methyl-benzol	Isodurool + Durool	1,2,3,4-Tetra-methyl-benzol	Penta-methyl-benzol	Hexa-methyl-benzol
Toluol	10	76	11.5	2.5	—	—	—	—	—	—	—
Dimethyl-benzole	0.5	22	54	13	2	8	0.5	—	—	—	—
Trimethyl-benzole	—	2	18	5.5	19.5	35	3	16	1	—	—
Tetramethyl-benzole	—	—	0.5	—	6.5	11.5	1	64.0	4	12.5	—
Pentamethyl-benzol	—	—	—	—	—	—	—	19.5	1	65.5	14

TABELLE 2. DIE UMSETZUNG VON METHYLCYANTREN MIT METHYLBENZOLEN (Ausgangsaromaten mit  $AlCl_3 + HCl$  bei  $110^\circ C$  vorbehandelt); AUFGEFÜHRT SIND DIE VERHÄLTNISSE DES ANTEILS JEDES EINZELNEN AROMATEN IN DEN ISOLIERTEN KOMPLEXSALZEN ZU SEINEM ANTEIL IN DER ORGANISCHEN PHASE NACH DER HYDROLYSE DER ANSÄTZE (Anreicherungs-faktoren)

Ausgangs- aromat	Anreicherungs-faktoren										
	PhH	$PhCH_3$	(p + m)-Xylol	o-Xylol	Mesitylen	1,2,4-Tri-methyl-benzol	1,2,3-Tri-methyl-benzol	Durool + Isodurool	1,2,3,4-Tetra-methyl-benzol	Penta-methyl-benzol	Hexa-methyl-benzol
Toluol	0.35	0.85	2.1	5.2	—	—	—	—	—	—	—
Dimethyl-benzol	—	0.15	1.0	1.8	ca. 0.8	2.1	8.9	—	—	—	—
Trimethyl-benzol	—	ca. 0.1	0.45	0.8	0.15	1.3	5.0	0.8	9.9	—	—
Tetramethyl-benzol	—	—	—	—	ca. 0.02	1.0	3.8	0.55	7.0	1.7	—
Pentamethyl-benzol	—	—	—	—	—	—	—	0.5	7.3	1.3	ca. 0.1

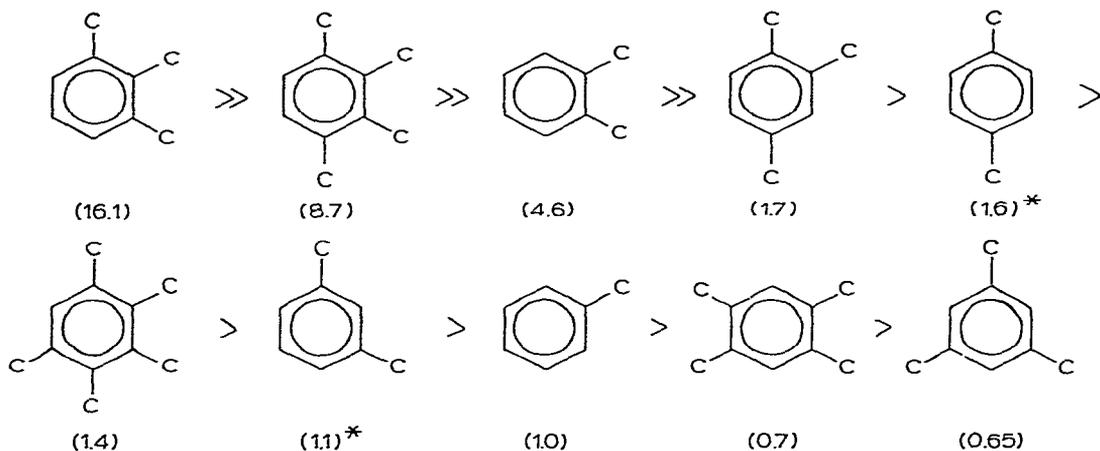


Fig. 1. Anreicherungsfaktoren der in den Substitutionsreaktionen des Methylcymantrens eingesetzten Aromaten. \* Bestimmt als (*m* + *p*)-Xylol.

Das komplexchemische Verhalten der einzelnen Aromaten soll über ihre "Anreicherungsfaktoren" verglichen werden. Diese Werte stellen das Verhältnis des Anteils jedes einzelnen Aromaten in den isolierten Komplexsalzen zu seinem Anteil in der organischen Phase nach der Hydrolyse der Reaktionsansätze dar. Dazu werden die als Hexafluorophosphate isolierten komplexen Kationen schonend zersetzt und die Zusammensetzung des Gemisches der freigesetzten Aromaten ebenso wie die der organischen Phase der Reaktionsansätze gaschromatographisch bestimmt.

Die Anreicherungsfaktoren für die eingesetzten Methylbenzole sollen getrennt betrachtet werden, weil diese Aromaten über die Gesamtdauer der Reaktion für einen Austausch bevorzugt zur Verfügung standen; Unterschiede ergeben sich dabei nur über die verschiedenen Geschwindigkeiten bei der Isomerisierung und Disproportionierung der eingesetzten Aromaten.

Werte <1 werden für Mesitylen (0.65) und Durol (0.7; bestimmt als Durol + Isodurol) registriert, während besonders hohe Werte für *o*-Xylol (4,6), 1,2,3-Trimethylbenzol (16.1) und 1,2,3,4-Tetramethylbenzol (8.7) auftreten. Insgesamt ergibt sich für die eingesetzten Aromaten die in Fig. 1 dargestellte Reihenfolge abnehmender Anreicherungsfaktoren.

Die Anreicherungsfaktoren für die in der Reaktionslösung entstandenen Methylbenzole sind für Toluol (ca. 0.07) und für Mesitylen (ca. 0.08) am niedrigsten, während Werte von über fünf nur für das 1,2,3,4-Tetramethylbenzol (ca. 5–6) und das 1,2,3-Trimethylbenzol (ca. 4–6) auftreten. Die gesamte Reihenfolge ist der der eingesetzten Aromaten recht ähnlich, wobei Differenzen z.B. von unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeiten beeinflusst sein können.

Dieser Einfluss tritt nicht auf, wenn Aromatengemische eingesetzt werden, die über eine vorangehende Umsetzung der Ausgangsaromaten mit  $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$  bei  $110^\circ\text{C}$  gewonnen werden.

Die zugehörigen Anreicherungsfaktoren sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Dabei ist augenfällig, dass praktisch alle Werte in der Tabelle von oben nach unten abfallen. Die Anreicherungsfaktoren nehmen danach besonders hohe Werte ein, wenn im Gemisch praktisch keine höher methylierten Benzolderi-

vate vorliegen, die als konkurrierende Liganden auftreten können.

Gegenüber der Reihenfolge der eingesetzten reinen Aromaten sind nur die Plätze 1 und 2 vertauscht. Die Platznummern 1 und 2 für das 1,2,3,4-Tetramethylbenzol und das 1,2,3-Trimethylbenzol stimmen dagegen mit der Reihenfolge der Anreicherungsfaktoren für die in der Reaktionslösung gebildeten Methylbenzole überein.

Die Anreicherungsfaktoren für *o*-Xylol und (*p* + *m*)-Xylol verhalten sich durchgehend wie 2/1, für 1,2,3-Trimethylbenzol und 1,2,4-Trimethylbenzol wie 4/1 und für 1,2,3,4-Tetramethylbenzol und Durol + Isodurol wie ca. 13/1. Über die Reihe 1,2,3,4-Tetramethylbenzol, 1,2,3-Trimethylbenzol, *o*-Xylol und Toluol ergibt sich ein Verhältnis der Faktoren von 60/30/6/1.

## Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse lassen sich mit folgender Hypothese deuten: bei der Substitution des Cyclopentadienylringes im Methylcymantren durch methylsubstituierte Benzole tritt eine sterische Hinderung bei mehr als zwei Methylgruppen am Benzolring auf. Die Hinderung ist dabei um so geringer, je mehr unsubstituierte C-Atome im Benzolring nebeneinander vorliegen.

Eine sterische Hinderung wirkt sich auf die Ausbeuten der Substitutionsreaktion mit den verschiedenen Methylbenzolen aus [1]. So wurden mit *m*- und *o*-Xylol höhere Ausbeuten erzielt als mit *p*-Xylol und mit 1,2,3,4-Tetramethylbenzol ergaben sich deutlich höhere Produktausbeuten als mit Durol.

Versuche, bei denen zwei Aromaten in gleichen molaren Mengen nebeneinander eingesetzt worden sind, bestätigen und ergänzen diese Ergebnisse. Mit Toluol bzw. Mesitylen als erstem Aromat wurden die in Tabelle 3 angegebenen Anteile der jeweils eingesetzten Aromaten in den Komplexionen nachgewiesen. Es ergibt sich daraus ebenfalls die Abstufung der Xylole in der Reihenfolge  $o > m \gg p$ .

Die Aussagekraft dieser Ergebnisse ist aber eingeschränkt, weil sowohl in der Reaktionslösung als auch in den isolierten Komplexionen komplexere Gemische der methylbenzole vorliegen.

Die Anreicherungsfaktoren erlauben nun einen verlässlicheren Vergleich der verschiedenen Methylbenzole bezüglich ihrer Komplexbildungstendenz in der

TABELLE 3

DIE SUBSTITUTION DES METHYLCYMANTRENS MIT ZWEI KONKURRIERENDEN AROMATEN

Eingesetzt		Verhältnis 1. zu 2. Aromat im Komplex
1. Aromat	2. Aromat	
Toluol	Benzol	1/0.2
Toluol	<i>p</i> -Xylol	1/3 <sup>a</sup>
Toluol	<i>m</i> -Xylol	1/8 <sup>a</sup>
Toluol	<i>o</i> -Xylol	1/9
Mesitylen	<i>p</i> -Xylol	1/0.95 <sup>a</sup>
Mesitylen	<i>m</i> -Xylol	1/1.9 <sup>a</sup>
Mesitylen	<i>o</i> -Xylol	1/4.2

<sup>a</sup> Bestimmt als (*p* + *m*)-Xylol.

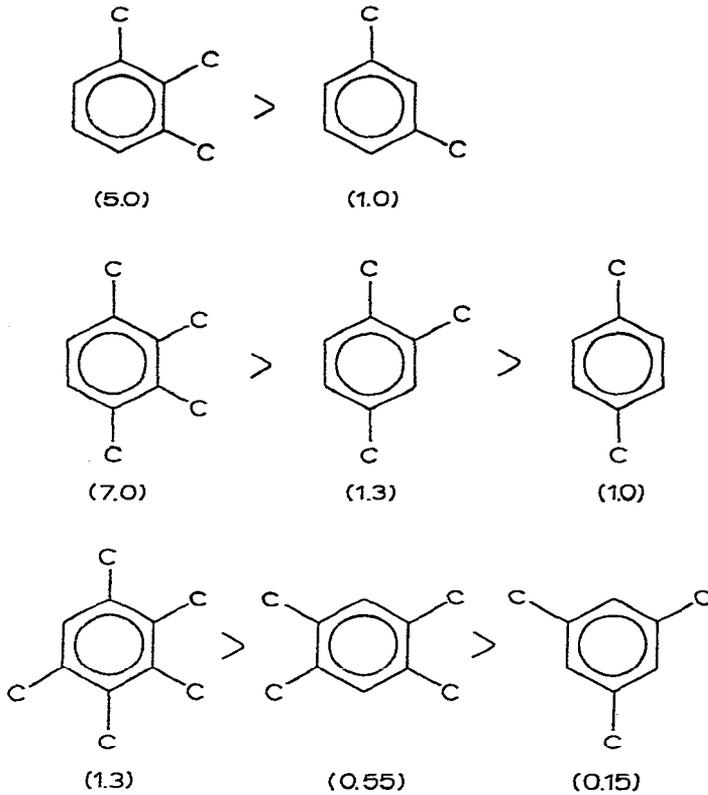


Fig. 2. Vergleich der Anreicherungsfaktoren von Methylbenzolen mit gleicher Anzahl benachbarter unsubstituierter C-Atome.

untersuchten Reaktion. Auswirkungen sterischer Effekte werden dabei sehr deutlich, wie z.B. ein Vergleich der Faktoren für die isomeren Trimethylbenzole zeigt (Tab. 2), die drei, zwei bzw. nur ein unsubstituiertes C-Atom nebeneinander tragen.

Zusätzlich wirken sich elektronische Effekte aus, denn die Anzahl der Methylgruppen am Benzolring geht ebenfalls in das komplexchemische Verhalten der Aromaten ein. So nehmen bei vergleichbaren sterischen Effekten die Anreicherungsfaktoren mit der Anzahl der Methylsubstituenten deutlich zu (Fig. 2).

Eingesetztes Durol oder Pentamethylbenzol liegt ebenso wie Toluol bzw. *p*- oder *m*-XyloI zu einem hohen Anteil im Reaktionsgemisch vor (Tab. 1). Da Toluol ebenso wie *p*- oder *m*-XyloI sich auch bezüglich der Anreicherungsfaktoren nicht deutlich von Durol und Pentamethylbenzol unterscheiden (Tab. 2), wäre ein recht ähnliches Verhalten bei der Komplexbildung zu erwarten. Die Produktausbeuten mit Durol und Pentamethylbenzol fallen aber unabhängig vom Katalysatorsystem stets deutlich niedriger aus als die ausgehend von Toluol oder den XyloIen [1].

Es wird vermutet, dass eine höhere Basizität des Tetra- und Pentamethylbenzols [9] über eine stärkere Wechselwirkung mit der eingesetzten Lewissäure zu einer Inhibierung der Substitution führt. Dieser Effekt sollte sich bei der

Reaktion mit dem schwächer basischen Methylcymantren stärker auswirken als bei dem basischeren Ferrocen [10,11], welches nach den Ergebnissen von Astruc seinerseits einen Teil der Lewissäure in irreversibler Reaktion bindet [12].

Im gleichen Sinne liesse sich der Befund deuten, dass die Anreicherungsfaktoren in Gegenwart höhermethylierter Benzole stets niedrigere Werte einnehmen und deshalb die Faktoren in Tabelle 2 generell nach unten abfallen.

Die experimentellen Ergebnisse zur Substitution des Cyclopentadienylliganden im Methylcymantren weichen in zwei Punkten deutlich von der analogen Reaktion des Ferrocens ab; es sind drastischere Reaktionsbedingungen erforderlich, und die Ausbeuten differieren ausgeprägter und fallen mit den höher methylierten Benzolen als Austauschliganden stärker ab.

Ursache dafür kann sein, dass die Substitution des Methylcymantrens nach einem assoziativen Mechanismus abläuft, wobei der eintretende Aromat intermediär  $\eta^2$ - und/oder  $\eta^3$ -gebunden auftreten kann (vgl. [3]). Die Ablösung des Cyclopentadienylliganden verliefte dann möglicherweise über eine  $\eta^1$ -gebundene Stufe; eine  $\eta^5$ - $\eta^1$ -Umlagerung wird bei der Deuterierung von Ferrocenderivaten angenommen [13] und ist für die Umsetzung von  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)(NO)CH<sub>3</sub> mit Trimethylphosphin zu  $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)(NO)CH<sub>3</sub>[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub> nachgewiesen worden [14].

Weitere Experimente sollen Aufschluss über den Angriff der Lewissäure am Methylcymantren geben. Insbesondere scheint nach den Untersuchungen von Shriver et al. über die Umsetzung von CH<sub>3</sub>Mn(CO)<sub>5</sub> mit AlBr<sub>3</sub> [15] auch eine Komplexierung des Aluminiumhalogenids mit einer der Carbonylgruppen des Methylcymantrens möglich und eventuell reaktionsauslösend zu sein.

## Experimenteller Teil

*Versuchsvorschrift.* Die Versuche wurden in Glasdruckgefässen der Fa. Fischer & Porter durchgeführt. In das Reaktionsgefäss wurden 1 g (4.59 mMol) Methylcymantren, das zehnfache Äquivalent des jeweiligen Aromaten und das zweifache Äquivalent an AlCl<sub>3</sub> eingewogen. Als Lösungsmittel wurden 25 ml aromatenfreies n-Heptan zugesetzt. Das verschlossene Gefäss wurde evakuiert und unter Rühren mit 2 atm HCl-Gas gefüllt. Die Reaktionsgefässe wurden mit NH<sub>3</sub> auf Dichtigkeit geprüft. Erhitzt wurde 4 Stunden in einem Ölbad auf 110°C. Zur Aufarbeitung und Zersetzung der Komplexionen siehe [1].

*Gaschromatographie.* Eingesetzt wurde ein Varian aerograph 1200 mit FID und einer 3 m Metallsäule gefüllt mit 5% FFAP auf Chromosorb. Registriert und integriert wurde mit einem Schreiber Servogor Typ 5b. Es wurde ein Temperaturprogramm benutzt.

Über Eichmessreihen wurden für alle eingesetzten Aromaten bezogen auf Decan und Tetralin als inneren Standard Korrekturfaktoren bestimmt. Gegen Decan ergaben sich folgende Werte: Benzol (0.85), Toluol (0.88), *m*-Xylol (0.91), *o*-Xylol (0.90), Mesitylen (0.90), 1,2,4-Trimethylbenzol (0.97) und 1,2,3-Trimethylbenzol (0.99); gegen Tetralin die Werte: 1,2,4-Trimethylbenzol (0.89), Durool (0.90), Pentamethylbenzol (0.94) und Hexamethylbenzol (0.96).

**Dank**

Der Fonds der Chemischen Industrie hat die Arbeiten finanziell unterstützt.

**Literatur**

- 1 P. Bachmann, H.W. Furk, J. Lösch und H. Singer, *J. Organometal. Chem.*, **212** (1981) 237.
- 2 P.J.C. Walker und R.J. Mawby, *Inorg. Chim. Acta*, **7** (1973) 621.
- 3 C.A.L. Mahaffy und P.L. Pauson, *J. Chem. Res. (S)*, (1979) 126.
- 4 R.H. Allen und L.D. Yats, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959) 5289.
- 5 D.A. McCaulay und A.P. Lien, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74** (1952) 6246.
- 6 A.P. Lien und D.A. McCaulay, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75** (1953) 2407.
- 7 G.A. Olah, M.W. Meyer und N.A. Overchuk, *J. Org. Chem.*, **29** (1964) 2310.
- 8 D.A. McCaulay und A.P. Lien, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75** (1953) 2411.
- 9 C. Parkanyi und L.S. Levitt, *Z. f. Naturforsch. B*, **32** (1977) 1160.
- 10 J. Fernando, G. Faigle, P.M. da Costa Ferreira, S.E. Galembeck und J.M. Riveros, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 126.
- 11 P.L. Pauson und J.A. Segal, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 1677.
- 12 D. Astruc und R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, **111** (1976) 339.
- 13 D.W. Slocum, D.L. Beach, C.R. Ernst, R. Fellows, M. Moronski, B. Conway und J. Bencini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 1043.
- 14 C.P. Casey und W.D. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102** (1980) 6154.
- 15 S.B. Butts, E.M. Holt, St. H. Strauss, N.W. Alcock, R.E. Stimson und D.F. Shriver, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 5864.