

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—CARBIN-KOMPLEXE

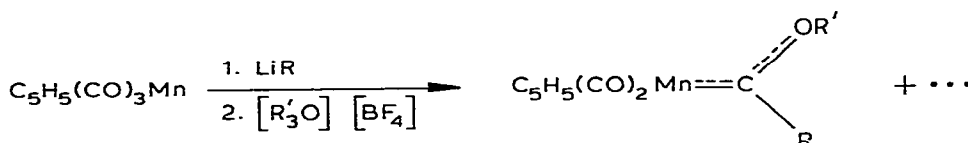
LXIX*. KATIONISCHE CARBIN- UND NEUTRALE CARBENKOMPLEXE DES MANGANS MIT $C_5H_4Mn(CO)_3$ - UND $C_5H_4FeC_5H_5$ -LIGANDEN

ERNST OTTO FISCHER*, VIAČESLAV NIKOLACVIČ POSTNOV** und
 FRITZ ROLAND KREISSL

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

(Eingegangen den 25. Februar 1982)

Nach der Darstellung neutraler *trans*-Halogeno(tetracarbonyl)wolfram-carbin-Komplexe mit $\eta^5-C_5H_4Mn(CO)_3$ - [2] und Ferrocenylliganden [3] wird nun die Synthese kationischer Mangancarbin-Komplexe mit diesen Liganden beschrieben. Die benötigten Ausgangscarben-Komplexe sind durch Umsetzung von Tricarbonylcyclopentadienylmangan mit $LiC_5H_4Mn(CO)_3$ bzw. Lithiumferrocenyl und anschließende Alkylierung zugänglich.



(I, R = $C_5H_4Mn(CO)_3$, R' = CH₃;

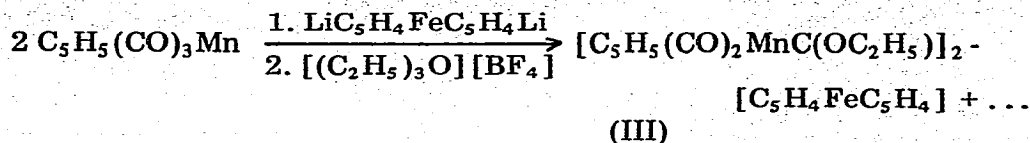
II, R = $C_5H_4FeC_5H_5$, R' = C₂H₅)

Bei der Synthese des Lithiumferrocenyls nach der präparativen Vorschrift 2. bildet sich gleichzeitig 1,1'-Dilithiumferrocenyl, welches mit Tricarbonyl-(cyclopentadienyl)mangan und Triethyloxonium-tetrafluoroborat einen zwei-

*LXVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

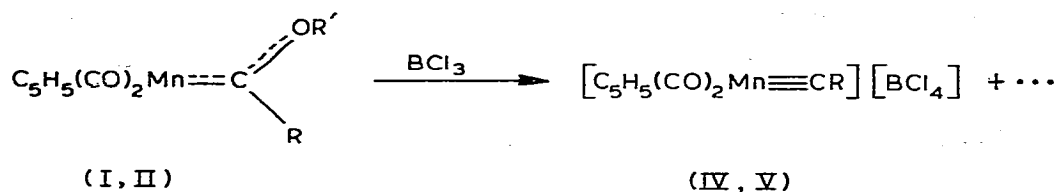
**Ständige Adresse: A.N. Nesmeyanov Institute of Organo-element Compounds, USSR Academy of Sciences, Vavilov St. 28, Moscow 117813 (U.S.S.R.)

kernigen Carbenkomplex ergibt:



Die neuen Mangancarben-Komplexe fallen in Form schwarzgrüner (I) bzw. rot-brauner (II, III), diamagnetischer Kristalle an. Die sauerstoffempfindlichen Komplexe lösen sich in polaren Lösungsmitteln zufriedenstellend, weniger jedoch in unpolaren.

Die Mangancarben-Komplexe I und II setzen sich in einem Gemisch aus Pentan und Dichlormethan bei tiefen Temperaturen mit Bortrichlorid zu kationischen Carbin-Komplexen um. Die gelben (IV) bzw. violetten (V) Kristallen lösen sich in Aceton, Acetonitril und Dichlormethan. Unter Stickstoff lassen sie sich bei Kühlung längere Zeit gut handhaben.



Die Zusammensetzungen der neutralen Carben- (I–III) und der kationischen Carbin-Komplexe (IV, V) wurden durch IR-, NMR- und Massenspektren sowie durch Elementaranalysen gesichert.

Im IR-Lösungsspektrum findet sich im $\nu(\text{CO})$ -Bereich die für die jeweilige Verbindung zu erwartende Anzahl von Absorptionen (Tabelle 1).

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -SPEKTREN DER CARBEN- UND DER CARBIN-KOMPLEXE IN HEXAN (a) bzw. IN DICHLORMETHAN (b) IN cm^{-1} .

I	2024	1949	1945	1894	a
II	1930	1873			a
	1923	1869			b
III	1923	1873			b
IV	2064	2020	1980	1942	b
V	2049	2014			

Die beim Übergang vom Carben- zum Carbin-Komplex jeweils zu beobachtende Zunahme der Schwingungsfrequenzen liegt im Bereich der bisher gefundenen Ergebnisse [4,5].

Die Protonenspektren der Komplexe I–III gestalten sich übersichtlich. Die relativen Intensitäten, die Multiplizitäten und die chemischen Verschiebungen der einzelnen Signale befinden sich in Übereinstimmung mit den für die Carben-Komplexe angenommenen Strukturen (Vergl. Tabelle 2).

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE I—III IN ACETON-*d*₆ (chemische Verschiebungen relat. i. TMS; Multiplizitäten und relative Intensitäten in Klammern)

	C ₅ H ₅ (Mn)	C ₅ H ₄ (Mn)	C ₅ H ₄ (Fe)	C ₅ H ₅ (Fe)	OCH ₂	OCH ₃	CH ₃
I	4.83 (s,5)	5.57 (m,2) 5.07 (m,2)				4.67 (s,3)	
II	4.70 (s,5)		5.01 (m,2) 4.70 (m,2)	4.31 (s,5)	5.19 (q,2)		1.61 (t,3)
III	4.71 (s,10)		5.00 (m,2) 4.71 (m,2)		5.18 (q,4)		1.63 (t,6)

¹³C-NMR-Spektren. Die Umwandlung der neutralen Carben- in kationische Carbin-Komplexe lässt sich mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie sehr gut verfolgen. Einer in der Regel auftretenden Hochfeldverschiebung beim Übergang von *sp*²- zu *sp*-hybridisierten Kohlenstoffatomen [6] wirkt hier ein durch die positive Ladung des Ions bedingter paramagnetische Einfluss entgegen und lässt die Signale der Carbinkohlenstoffatome bei tieferen Feldstärken erscheinen (Tabelle 3). Wie bei π -Aryldicarbonyl(phenylcarbin)chrom(I)- [7] und π -Cyclopentadienyl(dicarbonyl)(phenylcarbin)(mangan- bzw. -rhenium)-Komplexen [8,9] werden die Carbonylkohlenstoffatome in der π -C₅H₅(CO)₂Mn-Einheit und die C(1)-Atome des σ -gebundenen Cyclopentadienylringes zusätzlich abgeschirmt. Dies spricht, wie bereits aus den IR-Spektren erkennbar, für ein geringeres σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis der neu gebildeten Carbinliganden [10]

TABELLE 3

¹³C-^{[1}H]-PFT-SPEKTREN DER KOMPLEXE I UND II IN CD₃COCD₃ UND DER VERBINDUNGEN IV UND V IN CD₂Cl₂ (Chemische Verschiebungen relat. CD₃COCD₃ 206.5 ppm bzw. CD₂Cl₂ 54.16 ppm)

	Mn—C	Mn(CO) ₂	Mn(CO) ₂	Mn— C ₅ H ₅	Mn— C ₅ H ₄	Fe— C ₅ H ₅	Fe— C ₅ H ₄	OCH ₂	OCH ₃	CH ₃
					111.83					
I	331.86	231.64	225.92	85.67	88.04 84.16	—	—	—	65.50	—
II	338.33	233.15	—	84.81	—	71.11	97.00 73.37 72.62	74.99	—	16.30
IV	344.98	215.13	221.77	94.09	98.94 94.73 87.61	—	—	—	—	—
V	355.81	217.40	—	93.11	—	73.70	90.53 78.66 76.50	—	—	—

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln (Na, P₄O₁₀) und in Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

1. Tricarbonyl[dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan(methoxy)carbena]-

cyclopentadienylmangan. 2.04 g (10.0 mmol) Tricarbonylcyclopentadienylmangan werden in 50 ml THF aufgenommen und auf -45°C gekühlt. Diese Lösung versetzt man unter starkem Rühren tropfenweise mit 10.0 mmol Lithiumbutyl. Nach 15 Minuten kühlt man schnell auf -78°C ab. Anschliessend gibt man zu 2.04 g (10.0 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ in 50 ml THF bei Raumtemperatur rasch unter starkem Rühren obige Lösung von $\text{Li}-\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$. Die Reaktion setzt augenblicklich unter Dunkelgrünbraunfärbung ein. Man rührt 1 Std. bei 25°C und zieht dann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab. Der dunkelbraune Rückstand wird in ca. 100 ml H_2O suspendiert und mit der äquimolaren Menge an $[(\text{CH}_3)_3\text{O}][\text{BF}_4]$ versetzt. Die gebildeten Carbenkomplexe werden mit Pentan extrahiert und nach dem Trocknen über Na_2SO_4 auf ca. 50 ml eingengt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Kieselgel). In Pentan/Dichlormethan (2/1) läuft eine intensiv grünbraune Zone, die abgefangen und eingengt wird. Nach der Umkristallisation aus Pentan trocknet man die Kristalle 5 Std. im Hochvakuum. Ausbeute: 2.74 g (65% bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$), Schmelzpunkt: 101°C . Gef.: C, 48.29; H, 2.85; Mn, 25.80. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Mn}_2\text{O}_6$ (422.2) ber.: C, 48.37; H, 2.86; Mn, 26.03%; Mol.-Masse 422 (MS).

2. *Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[ethoxy(ferrocenyl)carben]mangan (II) und 1,1'-Bis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan(ethoxy)carbena]ferrocen (III)*. Man rührt 2.79 g (15.0 mmol) Ferrocen 8 Std. bei 36°C in 50 ml Ether mit 15.0 mmol $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$. Die dabei entstandenen Mono- und 1,1'-Dilithiumferrocen-Verbindungen setzt man analog 1, mit 2.04 g (10.0 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ in THF um. Nach erfolgter Alkylierung mit $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}][\text{BF}_4]$ werden die Carbenkomplexe II und III durch Säulenchromatographie in Pentan/ CH_2Cl_2 (1/1) gereinigt. Die dunkelrote Zone II und braunrote Zone III werden getrennt aufgefangen und liefern nach dem Umkristallisieren aus Pentan braunrote Kristalle II und III. Ausbeuten: Carben II. 1.75 g (42% bez. auf Tricarbonylcyclopentadienylmangan), Schmp.: 115°C . Gef.: C, 57.23; H, 4.64; Fe, 13.55; Mn, 12.92; O, 11.70. $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{FeMnO}_3$ (418.2) ber.: C, 57.45; H, 4.58; Fe, 13.35; Mn, 13.14; O, 11.48%; Mol.-Masse 418 (MS). Carben III. 0.97 g (15% bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$), Schmp.: 180°C . Gef.: C, 55.47; H, 4.47; Mn, 16.58. $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{FeMn}_2\text{O}_6$ (650.3) ber.: C, 55.41; H, 4.34; Mn, 16.90%; Mol.-Masse 650 (MS).

3. *Tricarbonyl[dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangancarbina]cyclopentadienylmangan-tetrachloroborat (IV)*. In eine Lösung von 0.42 g (1.0 mmol) I in 50 ml Pentan leitet man unter Rühren BCl_3 ein, wobei rasch ein gelbes Produkt ausfällt. Man beendet die Zugabe von BCl_3 sobald kein neuer Niederschlag mehr gebildet wird. Anschliessend wird auf -30°C gekühlt und dekantiert. Den Rückstand nimmt man in CH_2Cl_2 auf und filtriert ihn bei -30°C über eine Kühlfritte (G3). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bei 0°C im Hochvakuum und dem Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan erhält man ein gelbes Produkt. Ausbeute: 0.43 g (80% bez. auf I) Fp. $108-110^{\circ}\text{C}$ (Zers.). Gef.: C, 35.17; H, 1.80; Mn, 20.31. $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Mn}_2\text{BCl}_4\text{O}_5$ (543.8) ber.: C, 35.34; H, 1.67; Mn, 20.22%.

4. *Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(ferrocenylcarbin)mangantetrachloroborat (V)*. 0.86 g (1.0 mmol) II werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei -60°C mit BCl_3 versetzt, wobei sich die Lösung violett färbt. Die Weiter-

verarbeitung erfolgt analog 3. bei -78°C . Nach Reinigung erhält man violette Kristalle V. Ausbeute: 0.42 g (80% bez. auf II) Fp. $57-58^{\circ}\text{C}$ (Zers.). Gef.: C, 41.28; H, 2.90; Mn, 10.10. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{MnFeBCl}_4\text{O}_2$ (525.7) ber.: C, 41.12; H, 2.68; Mn, 10.45%.

Dank V.N.P. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst, Bonn-Bad Godesberg, für ein Stipendium.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, R. Cai, K. Ackermann und D. Neugebauer, Chem. Ber., im Druck.
- 2 E.O. Fischer, V.N. Postnov und F.R. Kreissl, J. Organometal. Chem., 127 (1977) C19.
- 3 E.O. Fischer, M. Schluge und J.O. Besenhard, Angew. Chem., 88 (1976) 719; Angew. Chem. Int. Ed., 15 (1976) 683.
- 4 E.O. Fischer, M. Schluge, J.O. Besenhard, P. Friedrich, G. Huttner und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 111 (1978) 3530.
- 5 E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F.R. Kreissl und G. Huttner, Angew. Chem., 89 (1977) 416, Angew. Chem. Int. Ed., 16 (1977) 401.
- 6 E.O. Fischer und U. Schubert, J. Organometal. Chem., 100 (1975) 59.
- 7 J.B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York, London 1972.
- 8 E.O. Fischer, P. Stückler, H.-J. Beck und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 109 (1976) 3089.
- 9 E.O. Fischer, E.W. Meinecke und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 110 (1977) 1140.
- 10 E.O. Fischer, R.L. Clough und P. Stückler, J. Organometal. Chem., 120 (1976) C6.
- 11 L.J. Todd und J.R. Wilkinson, J. Organometal. Chem., 77 (1974) 1.