

Preliminary communication

METALLORGANISCHE LEWIS-SÄUREN

XXI*. TETRACARBONYL(η^4 -TETRAMETHYLCYCLOBUTADIEN)-
 MANGAN(I)-TETRAFLUOROBORAT

KLAUS RAAB, MATHILDE APPEL und WOLFGANG BECK*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, D-8000 München 2,
 Meiserstr. 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 11. Mai 1985)

Summary

Pentacarbonyltetrafluoroboratomangane(I), $(OC)_5MnF_3$, reacts with 2-butyne at 15°C in dichloromethane to give tetracarbonyl(η^4 -tetramethylcyclobutadiene)manganese(I) tetrafluoroborate, $[(OC)_4Mn(C_4Me_4)]^+BF_4^-$.

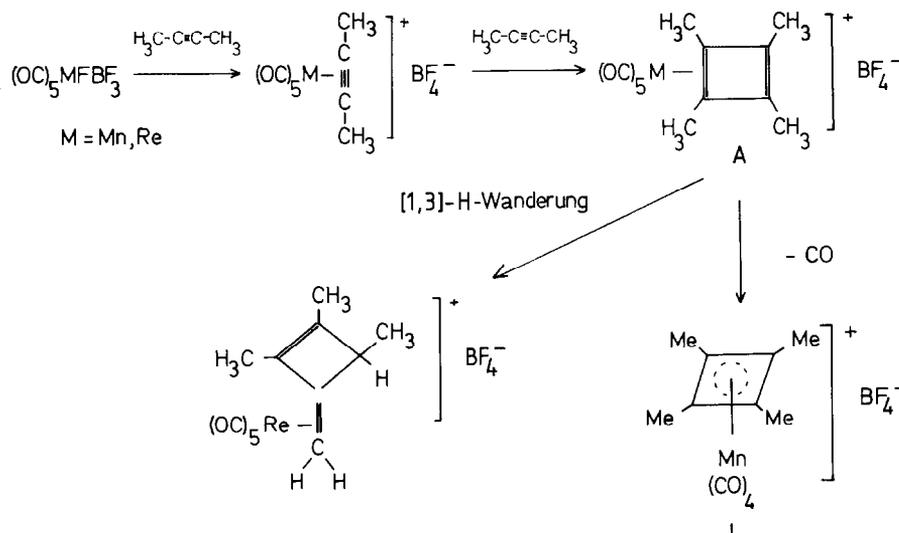
Pentacarbonyltetrafluoroboratorhenium, $(OC)_5ReF_3$, setzt sich mit 2-Butin und 2-Pentin zu kationischen Pentacarbonyl-Komplexen mit einem Methylcyclobuten-Liganden um [2]. Wie wir nun fanden, entsteht dagegen bei der entsprechenden Reaktion der Mangan(I)-Verbindung $(OC)_5MnF_3$ [3] mit 2-Butin der Tetramethylcyclobutadien-Komplex I.

In Pentacarbonylrhenium(I)-Komplexen lässt sich gegenüber entsprechenden Manganverbindungen Kohlenmonoxid unter milden Bedingungen nicht substituieren [4]. Die anzunehmende Zwischenstufe A stabilisiert sich daher im Falle $M = Re$ durch [1,3]-H-Wanderung zum Methylcyclobuten-Derivat, für $M = Mn$ unter CO-Verlust und Bildung von I. Dies erklärt die verschiedenen Reaktionsweisen von $(OC)_5MnF_3$ und $(OC)_5ReF_3$.

Das zu I isoelektronische, edelgaskonfigurierte $[(OC)_2(ON)Mn(C_4Ph_4)]$ ist als erster Cyclobutadien-Komplex eines Metalls der VII. Nebengruppe bekannt [5]. Auch die zu I analogen neutralen Verbindungen $[(OC)_4M(C_4R_4)]$ ($M = Cr, Mo, W$) wurden beschrieben [6].

Die Zusammensetzung von I wird durch das Massenspektrum (Felddesorptionstechnik) bestätigt; es zeigt als intensivstes Signal das Kation von I ($m/z = 275$).

*XX. Mitteilung siehe Ref. 1.



SCHEMA 1

I zeigt im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett für die Methyl-Protonen. Das Signal bei 9.59 ppm im ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lässt sich den Methylgruppen, das schwächere Signal (langsamere Relaxation) bei 103.14 ppm den Cyclobutadien-C-Atomen zuordnen (Tab. 1). Gegen eine Formulierung als Bis-(alkin)-Komplex spricht, dass sich nach Reaktion von I mit AsPh_4Cl kein freies 2-Butin nachweisen lässt. Die IR-Daten für das C_4Me_4 -Gerüst von I (Tab. 1) stimmen mit denen anderer Tetramethylcyclobutadien-Komplexe [7,8] weitgehend überein. In Lösung werden für I drei $\nu(\text{CO})$ -Banden beobachtet; die kurzwellige Absorption tritt nur sehr schwach auf. Für I erwartet man bei C_{4v} -Symmetrie zwei IR-aktive $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen ($A_1 + E$). Aus dem Intensitätsverhältnis [10] der CO-Banden ergibt sich ein C—Mn—C Winkel von 75° . Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den röntgenographisch

TABELLE 1

SPEKTROSKOPISCHE DATEN VON I

	IR (cm^{-1})	
I	2103m, 2023s ^a ($\nu(\text{CO})$) 2107w, 2099m, 2035s ^b ($\nu(\text{CO})$); $I_{as}/I_s = 2.98$ 2985w, 2965w ^c ($\nu(\text{CH})$); 1462s, 1371m ^c ($\delta(\text{CH}_3)$), 1535m ^c ($\nu(\text{CC})$); 1395w(sh), 1382w, 1088s, 1080sh, 1028s ^c ; 1050vs ($\nu(\text{BF}_4)$) ^a ; 610s	
	NMR (ppm) ^d	
	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$ aus $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
I	2.17s	9.59s; 103.14s
$\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{C}_4\text{Me}_4)$ [8]	1.53s	10.17s; 116.08s
$[(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{C}_4\text{Me}_4)]^+ \text{BF}_4^-$ [9]	2.04s	8.2s; 84.1s
$[(\text{C}_4\text{Me}_4)\text{Co}(\text{CO})_3]^+ \text{PF}_6^-$ [12]	2.04	—

^a In Nujol. ^b In CH_2Cl_2 . ^c In Hostafion. ^d In CD_2Cl_2 , TMS als int. Standard.

bestimmten C—M—C Winkeln von 74 bis 77° in den vergleichbaren Verbindungen (η^5 -C₅H₅)M(CO)₄ (M = V, Nb) [11].

Experimenteller Teil

Tetracarbonyl(η^4 -tetramethylcyclobutadien)mangan(I)-tetrafluoroborat (I). 1.15 g (4.08 mmol) (OC)₅MnF₃BF₃ [3] werden unter trockener Argonatmosphäre in 35 ml CH₂Cl₂ suspendiert, dann werden 1.2 ml (15 mmol) 2-Butin zugegeben, anschliessend rührt man bei 10 bis 20°C 3–4 d. Von unlöslichen Rückständen wird abzentrifugiert und die braune Lösung auf etwa 1/3 des Volumens im Vakuum eingeengt. Nach Zutropfen von 20 ml Diethylether fällt aus der Lösung ein Niederschlag aus, der abzentrifugiert, mit Ether gewaschen und mindestens noch einmal in CH₂Cl₂ (ca. 7–10 ml) gelöst wird. Zu der klaren Lösung wird Ether zugegropft, der blassgelbe Niederschlag abzentrifugiert und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 12–22%. (Gef.: C, 39.24; H, 3.82. C₁₂H₁₂BF₄MnO₄ ber.: C, 39.82; H, 3.34%. Molmasse 362.0). In dem im Vakuum abgezogenen Lösungsmittel der Reaktionsmischung kann man überschüssiges 2-Butin unverändert nachweisen. Lässt man eine konzentrierte Lösung von I in CD₂Cl₂ in einem mit einem Gummistopfen verschlossenen NMR-Rohr stehen, so dampft ein Teil des CD₂Cl₂ im Laufe einiger Tage ab. In der übersättigten Lösung wachsen hellgelbe, quaderförmige Kristalle von I, die sich an Luft langsam orangebraun färben, für eine Röntgenstrukturbestimmung jedoch nicht geeignet waren.

Massenspektrum (Varian MAT 311A; kombinierte EI-FD-Quelle, Beschleunigungsspannung 3000 V): $m/z = 275$ (C₄Me₄Mn(CO)₄⁺), 247 (M⁺ – CO).

Dank. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser aufrichtiger Dank für grosszügige Förderung; Herrn Privatdozenten Dr. F.R. Kreissl, TU München, danken wir herzlich für die Aufnahme von Massenspektren, Frl. Doris Motz für wertvolle Mitarbeit.

References

- 1 G. Urban, K. Sünkel und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) 329.
- 2 K. Raab und W. Beck, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3169.
- 3 K. Raab, U. Nagel und W. Beck, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1466.
- 4 K. Raab und W. Beck, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 5 M.D. Rausch, B.H. Edwards, J.L. Atwood und R.D. Rogers, *Organometallics*, 1 (1982) 1567.
- 6 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 3, Pergamon Press, Oxford, 1983, S. 960, 1173, 1331.
- 7 H.P. Fritz, *Adv. Organomet. Chem.*, 1 (1964) 258.
- 8 H. Hoberg, H.J. Riegel und K. Seevogel, *J. Organomet. Chem.*, 229 (1982) 281.
- 9 R.P. Hughes, J.W. Reisch und A.L. Rheingold, *Organometallics*, 3 (1984) 1761.
- 10 W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 692; *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3721; S.F.A. Kettle und I. Paul, *Adv. Organomet. Chem.*, 10 (1972) 199.
- 11 J.B. Wilford, A. Whitla und H.M. Powell, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 495; W.A. Herrmann, W. Kalcher, H. Biersack, I. Bernal und M. Creswick, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3558.
- 12 P. Härter, P.L. Pauson und S.S. Ullah, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) C27.