

Journal of Organometallic Chemistry, 414 (1991) C19–C21
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22038PC

Preliminary communication

1,3-Propandiylobis(pentacarbonylmangan) nach der Bistriflatmethode

Ekkehard Lindner * und Michael Pabel

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen 1 (Deutschland)

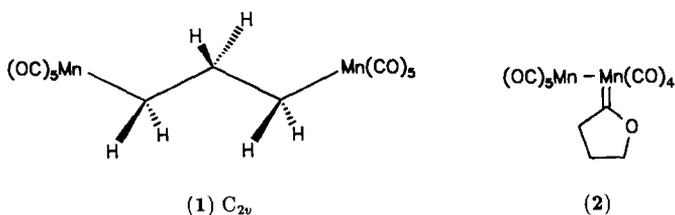
(Eingegangen den 15. Mai 1991)

Abstract

The hydrocarbon-bridged manganese complex $(OC)_5Mn-(CH_2)_3-Mn(CO)_5$ (**1**) is obtained by reaction of the bistriflate $TfO-(CH_2)_3-OTf$ ($TfO = F_3CSO_2O$) with $K[Mn(CO)_5]$ in diethyl ether. Compound **1** was fully characterized by common spectroscopic methods and analytical data.

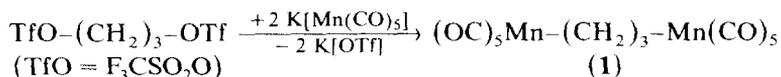
Kohlenwasserstoffüberbrückte, homodimetallische Übergangsmetallkomplexe sind wegen ihrer Bedeutung als Modellverbindungen für an Metalloberflächen fixierte Alkylengruppen Gegenstand aktueller Forschung [1]. Für ihren Zugang eignet sich neben einigen nicht beliebig verallgemeinerbaren Reaktionen vor allem die kationische Alkylierung von Metall-Lewis-Basen mit α,ω -Dihalogenalkanen. Halogenide wirken jedoch bei nukleophilen Substitutionsreaktionen als schlechte Abgangsgruppen, sodaß die Zielmoleküle infolge von Nebenreaktionen häufig nicht erreichbar sind. So versuchte King die Titelverbindung **1** bereits vor fast 30 Jahren aus $Na[Mn(CO)_5]$ und 1,3-Dibrompropan zugänglich zu machen [2]. Das dabei erhaltene Produkt wurde später von Casey durch Isotopenmarkierungsexperimente als cyclischer Carbenkomplex **2** (Schema 1) identifiziert [3]. Auch auf dem Weg der Decarbonylierung von Diacylverbindungen wurde **1** nicht beschrieben [4].

Der Trifluormethansulfonatrest ist eine sehr viel bessere Abgangsgruppe [5,6] als Halogenide und erlaubt das Arbeiten unter erheblich schonenderen und selektiveren



Schema 1.

Bedingungen. So konnten wir bei der Einwirkung von 1,3-Propandiylobis(trifluormethansulfonat) [7] auf $K[Mn(CO)_5]$ in Diethylether bei $-60^\circ C$ in hoher Ausbeute erstmals 1,3-Propandiylobis(pentacarbonylmangan) (**1**) als farblosen, kristallinen Feststoff isolieren.



Die geringe Nukleophilie des $[Mn(CO)_5]^-$ -Anions wird durch die hohe Reaktivität des verwendeten Bistriflats kompensiert [7]. Der cyclische Carbenkomplex **2** entsteht dabei nicht. Die in polaren organischen Solventien sehr gut, in unpolaren Mitteln nur mäßig lösliche Verbindung **1** ist thermisch und gegenüber Luftsauerstoff erstaunlich stabil, in Lösung insbesondere in $CHCl_3$, tritt langsame Zerstörung unter Bildung einer bislang unbekanntenen, farblosen Verbindung ein. Die Zusammensetzung von **1** ergibt sich aus dem Felddesorptions-Massenspektrum. Im $5 \mu m$ -Bereich des IR-Spektrums von **1** beobachtet man die für lokale C_{4v} -Symmetrie zu erwartenden drei Banden.

Das $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **1** zeigt für die äquatorialen und axialen Carbonyl-C- bzw. β - und α -Methylen-C-Atome je ein Signal in den erwarteten Regionen. Im 1H -NMR-Spektrum von **1** erscheinen dagegen nur zwei komplexe Multipletts im Intensitätsverhältnis 1 : 2 für die β - und α -Methylenprotonen.

Wie das höhere Homologe $(OC)_5Re-(CH_2)_3-Re(CO)_5$ [8] bevorzugt auch **1** in Lösung eine Konformation mit C_{2v} -Symmetrie (Schema 1), wobei die freie Rotation um die C-C-Bindungen behindert ist.

Während sich die kohlenwasserstoffüberbrückten Rheniumkomplexe $(OC)_5Re-(CH_2)_n-Re(CO)_5$ ($n = 2-4$) durchweg durch hohe thermische Belastbarkeit auszeichnen, tritt bei den analogen Manganverbindungen ($n = 2-6$) [4,8,9] ein Stabilitätssprung von der ethylen- zur propylenverbrückten Verbindung auf. Untersuchungen über die Reaktivität und das Zersetzungsprodukt von **1** sind im Gange. Die erfolgreiche Synthese von **1** hat erneut die Überlegenheit der Bistriflatroute gegenüber herkömmlichen Methoden unter Beweis gestellt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter sorgfältig gereinigtem Argon. Die verwendeten Lösungsmittel war getrocknet und Argon-gesättigt. Diethylether wurde frisch über Lithiumaluminiumhydrid destilliert.

1,3-Propandiylobis(pentacarbonylmangan) (1). Zu einer Suspension von 535.5 mg (2.29 mmol) $K[Mn(CO)_5]$ in 150 ml Diethylether werden bei $-60^\circ C$ 373.7 mg (1.10 mmol) 1,3-Propandiylobis(trifluormethansulfonat) getropft. Zunächst wird 1 h bei $-60^\circ C$, anschließend 8 h bei $-40^\circ C$ gerührt. Nach Entfernen des Solvens bei $-20^\circ C$ im Vakuum wird der Rückstand in 40 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, die Lösung filtriert (D4) und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingengt. Zum Umkristallisieren wird der Rückstand bei $20^\circ C$ zunächst in 6 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nun fügt man 6 ml Hexan hinzu und kühlt auf $-80^\circ C$ ab. Durch Abfiltrieren (D4), dreimaliges Waschen mit je 10 ml Hexan und 5 h Trocknen des Feststoffes im Vakuum wird reines, kristallines **1** erhalten. Ausbeute 385.9 mg (81%). Schmp. $113^\circ C$ (partielle Zers.). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2099(w), 2009(vs), 1983(m) (CO);

(KBr, cm^{-1}): 2958, 2923, 2854 (CH); 2099, 1983 (CO); 646 (MnCO); 461 (MnC).
 $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , ppm, 33°C): δ 2.3–1.8 (m; $\beta\text{-CH}_2$), 1.3–0.9 (m; $\alpha\text{-CH}_2$).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , ppm, 22°C): δ 213.6 (s, CO_{eq}), 210.2 (s, CO_{ax}), 45.8 (s, $\beta\text{-CH}_2$), 11.5 (s, $\alpha\text{-CH}_2$). (Gef.: C, 36.05; H, 1.07; Mn, 25.90; Molmasse massenspektrometr. (FD, 55°C) 431.8, $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Mn}_2\text{O}_{10}$ ber.: C, 36.14; H, 1.40; Mn, 25.43%; Molmasse 432.1).

Massen-, IR-, NMR-Spektren und Mikroelementaranalysen. Massenspektrum: Finnigan MAT 711A. IR-Spektren: FT-Spektrometer Bruker IFS 48. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: Bruker AC 80. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektrum: Bruker AC 250. Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1106; Atomabsorptionsspektrometer Perkin Elmer, Modell 4000.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Für die Überlassung wertvoller Ausgangsmaterialien sind wir der Schering AG und der BASF-Aktiengesellschaft zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 C.P. Casey und J.D. Audett, Chem. Rev., 86 (1986) 339.
- 2 R.B. King, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 1922.
- 3 C.P. Casey, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1970) 1220.
- 4 S.F. Mapolie und J.R. Moss, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1990) 299.
- 5 E. Lindner, R.-M. Jansen, W. Hiller und R. Fawzi, Chem. Ber., 122 (1989) 1403.
- 6 E. Lindner, E. Schauß, W. Hiller und R. Fawzi, Chem. Ber., 118 (1985) 3915.
- 7 E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, Chem. Ber., 114 (1981) 810.
- 8 E. Lindner, M. Pabel und K. Eichele, J. Organomet. Chem., 386 (1990) 187.
- 9 W. Beck, Polyhedron, 7 (1988) 2255.