

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, CXXXVI¹⁾

Reaktionen kationischer Carbin-Komplexe des Mangans mit Carbonylmallaten

Ernst Otto Fischer, Jürgen Karl Roman Wanner, Gerhard Müller und Jürgen Riede*

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 27. Juli 1984

Durch Umsetzung von Dicarbonyl(phenyl, ferrocenylcarbin)(methylcyclopentadienyl)mangan-tetrachloroborat (**1, 2**) mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ erhält man erstmals Carben-Komplexe mit einem Übergangsmetall in α -Stellung zum Carben-Kohlenstoffatom (**5, 6**). Die analoge Reaktion mit $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ führt zu isomeren Ketenyl-Komplexen (**3, 4**), die durch Umlagerung von Carben- zu Ketenyl-Komplex entstehen. Eigenschaften und Spektren werden beschrieben. Die Röntgenstrukturanalyse von $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}[\mu\text{-C}(\text{CpFeCp})\text{CO}]\text{Mn}(\text{CO})_4$ ($\text{Mn} - \text{Mn}$) beweist das Vorliegen eines verbrückenden Ketenyl-Liganden.

Transition Metal Carbene Complexes, CXXXVI¹⁾

Reactions of Cationic Carbyne Complexes of Manganese with Carbonyl Metalates

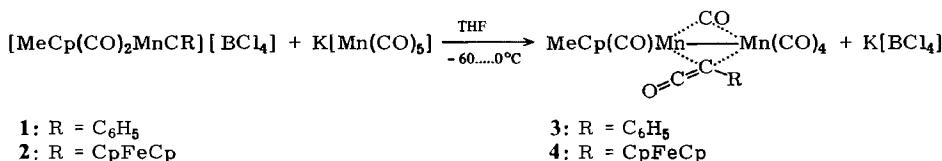
The first carbene complexes (**5, 6**), with a transition metal α -bonded to the carbene carbon atom, are obtained by reaction of dicarbonyl(phenyl, ferrocenylcarbyne)(methylcyclopentadienyl)manganese tetrachloroborate (**1, 2**) with $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$. Analogous reaction with $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ leads to the isomeric ketenyl complexes (**3, 4**) via rearrangement of the carbene to the ketenyl complex. Properties and spectra are reported. An X-ray structure analysis of $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}[\mu\text{-C}(\text{CpFeCp})\text{CO}]\text{Mn}(\text{CO})_4$ ($\text{Mn} - \text{Mn}$) (**4**) confirms the presence of a bridging ketenyl ligand.

Bislang sind keine Carben-Komplexe bekannt, bei denen am Carben-Kohlenstoffatom zwei Übergangsmetalle direkt gebunden sind. Bei der Umsetzung kationischer Carbin-Komplexe mit Carbonylmallaten des Typs $[\text{M}(\text{CO})_5]^-$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) erhielt man stets anstelle der erwarteten zweikernigen Carben-Komplexe isomere μ^2 -verbrückte Ketenyl-Komplexe^{2–5)}. Wir berichten nun über weitere Untersuchungen zur Reaktion verschiedener kationischer Carbin-Komplexe mit Carbonylmallaten.

Präparative Ergebnisse

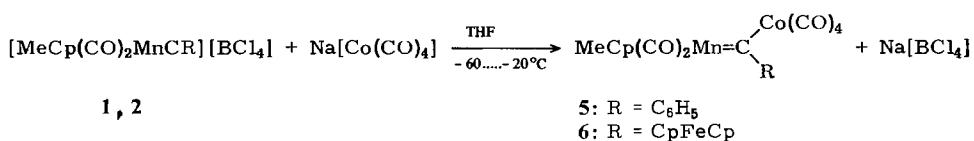
Versetzt man eine Lösung von $[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5][\text{BCl}_4]$ (**1**) in THF mit $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ bei -60°C , so erhält man augenblicklich eine intensiv grüne Lösung. Nach einiger Zeit schlägt die Farbe jedoch nach Rot-braun um. Der Farb-

wechsel erfolgt um so schneller, je höher die Konzentration der Reaktionspartner ist. Die Isolierung der auftretenden grünen Zwischenverbindung gelingt selbst bei Aufarbeitung bei -78°C innerhalb weniger Minuten nicht. Man erhält stets nach Säulenchromatographischer Reinigung und Kristallisation des Rückstandes aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ rot-braune Nadeln. Der schwach luftempfindliche Komplex erweist sich als eine zweikernige ketenylverbrückte Verbindung. Sie ist gut löslich in polaren Solventien, jedoch nur mäßig in Pentan. Die Substanz ist auch in Lösung bei Raumtemperatur längere Zeit beständig. Durch Umsetzung des thermisch wesentlich stabileren Carbin-Komplexes $[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{MnCCpFeCp}][\text{BCl}_4]$ (2) mit $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ lässt sich die Zwischenverbindung ebenfalls nicht erhalten, sondern man isoliert auch hier einen ketenylverbrückten Komplex, der in Form dunkelroter Nadeln anfällt. Im Löslichkeits- und Stabilitätsverhalten gleicht er dem phenylsubstituierten Komplex.



3 schmilzt bei 115°C , 4 bei 135°C , beide unter allmählicher Zersetzung und Gasentwicklung.

Durch Umsetzung von 1 mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in THF bei tiefer Temperatur erhält man sofort eine dunkelgrüne Lösung, deren Farbe auch bei etwas erhöhter Temperatur bestehen bleibt. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie und Kristallisation aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ erhält man tief dunkelgrüne Kristalle, die sich gut in polaren Lösungsmitteln lösen, schlecht hingegen in unpolaren Solventien. Zudem ist die Verbindung thermolabil und luftempfindlich. Sie schmilzt ab 50°C unter Zersetzung und starker Gasentwicklung. Nach den Spektren und Elementaranalysen handelt es sich bei diesem Komplex um den gewünschten Carben-Komplex $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{Co}(\text{CO})_4)\text{C}_6\text{H}_5$ (5). Durch Reaktion von 2 mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ erhält man die analoge Verbindung in Form violetter Nadeln, die sich gut in Et_2O und CH_2Cl_2 lösen, wenig hingegen in Pentan. Der Carben-Komplex $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{Co}(\text{CO})_4)\text{CpFeCp}$ (6) ist im Gegensatz zur phenylsubstituierten Verbindung 5 jedoch thermisch wesentlich stabiler und kann selbst bei Raumtemperatur einige Zeit in Lösung unzersetzt gehalten werden.



Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren der Verbindungen 3–6 sind komplex und nicht ohne weiteres vollständig zu interpretieren. Es lassen sich jedoch folgende Aussagen machen:

Tab. 1. IR-KBr- (a) bzw. IR-Kapillar- (b) Spektren (gelöst in Pentan bzw. Hexan) der Komplexe **3**–**6** im $\nu(\text{CO})$ -Bereich, in cm^{-1}

Komplex	$\nu(\text{CO})$ -Absorptionen						Meßweise		
	3	2082 s	2023 vs	2004 vs	1975 vs	1966 vs	1948 s	1938 s	1853 s
		2082 m	2025 s	1994 s	1984 s	1975 s	1953 s	1942 s	1827 s
4	2087 m	2017 m	1995 m	1981 s	1967 s	1936 m	1856 m	1829 m	1827 s
	2080 s	1995 s	1970 vs	1952 vs	1908 m	1977 m	1962 s	1945 m	1900 m
5	2060 s	2050 s	2018 m	2000 s	1895 s	1895 s	1895 s	1893 m	1893 m
	2055 s	2020 s	2000–1950 s (br)	1986 s	1968 s	1952 s	1952 s	1903 m	1903 m
6	2044 s	2028 m	1986 s	1930 s	1942 s	1930 s	1870 m	1870 m	1870 m
	2029 s	1972 s							

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **3**–**6** in CD_2Cl_2 (**3**, **4**, **6**) bzw. $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (**5**), Multipizitäten und Intensitäten in Klammern, chem. Verschiebungen in δ , rel. $\text{CDHCl}_2 = 5.35$ und $\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{H} = 2.05$ ppm

Komplex	<i>MeCpMn</i>	<i>MeCpMn</i>	$\text{C}_5\text{H}_4\text{Fe}$	FeC_5H_5	C_6H_5	LM	Temp.	RT
3	2.13 (s, 3)	4.30 (m)	—	—	—	7.42 (m, 5)	CD_2Cl_2	RT
		4.53 (m)						
		4.75 (m)						
4	2.38 (s, 3)	4.45 (m, 4)	4.58 (m, 2) 5.10 (m, 2)	4.68 (s, 5)	—	CD_2Cl_2	RT	RT
5	1.85 (s, 3)	4.85 (s, 4)	—	—	7.38–7.92 (m, 5)	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	–20°C	RT
6	1.76 (s, 3)	4.98 (s, 4)	4.66 (m, 2) 4.50 (m, 2)	4.23 (s, 5)	—	CD_2Cl_2	RT	RT

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **3**–**6**. Chem. Verschiebungen in δ ,
rel. $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.6$ bzw. $(\text{CD}_3)_2\text{CO} = 205.1$ ppm

Komplex	$\text{Mn}(\text{CO})_2$	$\text{Mn}(\text{CO})_4$	$\text{C}=\text{C}=\text{O}$	C_6H_5	MeCp	$\text{C}=\text{C}=\text{O}$	MeCp
3	234.06 232.19	217.34 211.89	163.41	139.53 131.49 128.81 126.70	103.07 91.94 89.26 87.80	24.53	12.67
Komplex	$\text{Mn}(\text{CO})_2$	$\text{Mn}(\text{CO})_4$	$\text{C}=\text{C}=\text{O}$		$\text{MeCp} + \text{Fe}$	$\text{C}=\text{C}=\text{O}$	MeCp
4	237.2 230.4	217.8 211.6	162.9	103.09 93.45 92.96 90.47 89.28 88.14	87.17 71.19 70.48 69.78 68.91 68.42	24.5	12.96
Komplex	C_{Carben}	$\text{Mn}(\text{CO})_2 + \text{Co}(\text{CO})_4$		C_6H_5	MeCp		MeCp
5	423.50 421.55		230.14	155.60 130.37 129.39 127.77	105.14 87.89 86.43		11.07
Komplex	C_{Carben}	$\text{Mn}(\text{CO})_2 + \text{Co}(\text{CO})_4$			$\text{MeCp} + \text{Fe}$		MeCp
6	414.80 413.89		231.14 230.81 230.33		104.93 99.90 86.90 86.25 76.34 70.82 75.53		11.70

Die Bande bei den höchsten Wellenzahlen in den IR-Spektren der Komplexe **3** und **4** dürfte der $\nu(\text{CO})$ -Schwingung der Ketenylgruppierung zuzuordnen sein, da diese Schwingung i.allg. bei $\approx 2100 \text{ cm}^{-1}$ oder höher zu erwarten ist. Die langwellige Absorption von **3** und **4** bei $\approx 1850 \text{ cm}^{-1}$ deutet bei neutralen Komplexen auf ein verbrückendes CO-Molekül hin. Diese Annahmen wurden durch eine Röntgenstrukturanalyse an **4** bestätigt.

Auffällig in den Spektren der Carben-Komplexe **5**, **6** ist die Schwingung bei $\approx 1900 \text{ cm}^{-1}$, die deutlich von den anderen Absorptionen abgesetzt ist. Auch das weist auf eine teilweise Verbrückung eines CO-Liganden hin.

Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ der Ketenyl- und Carben-Komplexe unterscheiden sich voneinander im wesentlichen nur in einem Punkt. Während der Cyclopentadienyl-

Ring am Manganatom bei den Carben-Komplexen als Singulett erscheint, findet man für die Ketenyl-Komplexe ein komplexes Multiplett.

Eine Unterscheidung zwischen Carben-Komplex oder isomeren Ketenyl-Komplex ist hier nur mittels $^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie}$ zweifelsfrei möglich. Die Komplexe **5** und **6** zeigen ein geringfügig aufgespaltenes Signal bei sehr tiefen Feldstärken, das eindeutig dem Carben-Kohlenstoffatom zugeordnet werden kann. Die Aufspaltung kommt durch Kopplung mit dem benachbarten Manganatom mit Kernspin $I = 5/2$ zustande. Die starke Entschirmung, die auf ein großes Elektronendefizit am Carben-Kohlenstoffatom schließen lässt, spricht für eine eher destabilisierende elektronische Wirkung der $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe. In einem gewissen Maß kann der Ferrocenyl-Rest in **6** als guter Elektronendonator diesem Effekt entgegenwirken, daher erscheint das C_{Carben} -Signal von **6** bei höheren Feldstärken als das von **5**. Im C_{Co} -Bereich findet man für **6** ein Duplett für die $\text{C}_{\text{Mn}(\text{CO})_3}$ -Kerne, das einem Signal für die $\text{C}_{\text{Co}(\text{CO})_4}$ -Resonanz überlagert ist. Die Aufspaltung ist gering und wird gerade noch aufgelöst. Bei **5** wird in diesem Bereich nur noch ein verbreitertes Signal gefunden.

Die beiden Ketenyl-Komplexe sind zweifelsfrei durch die Resonanzen der Ketenylgruppe bei 163 und 25 ppm identifizierbar. Aufgrund der niedrigen Symmetrie findet man im Bereich der Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome mehr Signale als bei den Carben-Komplexen.

Das *Massenspektrum* von **3** lässt neben dem Molekülion ($m/e = 474$) die Abspaltung von sieben Carbonyl-Liganden erkennen. Das Signal des $[\text{M} - 6\text{CO}]^+$ -Ions ist mit einer Intensität von 60% um ein Vielfaches höher als das des um ein CO ärmeren Ions. Dies spricht für einen Ketenyl-Komplex, jedoch findet man im Massenspektrum von **4** neben dem Molekülion ($m/e = 582$) das $[\text{M} - 7\text{CO}]^+$ -Ion als wesentlich intensiver als das um ein CO reichere Ion. Massenspektroskopisch lässt sich daher nicht eindeutig zwischen Carben- oder Ketenyl-Komplex unterscheiden. Im Spektrum von **6** findet man als höchstes Signal den $[\text{M} - \text{CO}]^+$ -Peak neben fünf weiteren CO-Abspaltungen. Von **5** lässt sich wegen seiner Thermolabilität kein Spektrum erhalten.

Röntgenstrukturanalyse von **4**

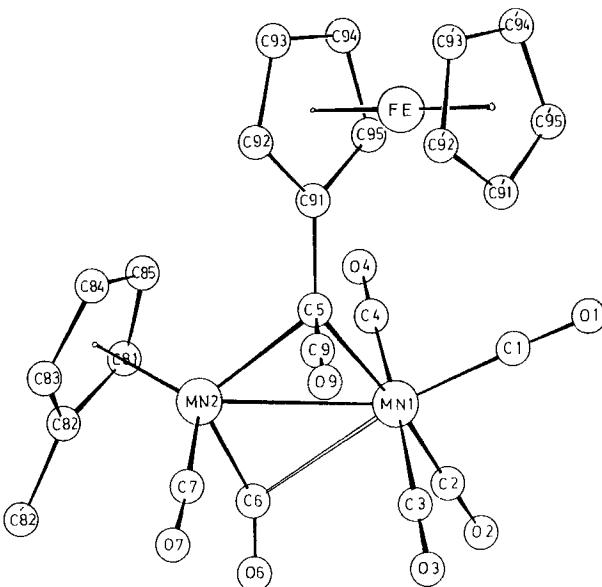
Kristallographische Daten: $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{FeMn}_2\text{O}_7$, $M = 582.1$, monoklin, Raumgruppe $P\ 2_1/c$, $a = 13.700$ (4), $b = 7.806$ (2), $c = 21.363$ (5) Å, $\beta = 100.12$ (2)°, $V = 2249.06$ Å³, $d_c = 1.719$ g/cm³ für $Z = 4$ bei $T = -40$ °C. Von einem Einkristall (0.1 × 0.25 × 0.45 mm³) wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer (Syntex P2₁) 3964 unabhängige Reflexe vermessen (ω -scans, $\Delta\omega = 0.9^\circ, 0.99 \leq \omega \leq 29.3^\circ/\text{min}$, $1 \leq \theta \leq 25^\circ$, Mo- K_α , $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, $T = -40$ °C). Nach Lp- und empirischer Absorptionskorrektur ($\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 18.6$ cm⁻¹) wurden 2991 Strukturfaktoren mit $F \geq 3.92 \sigma(F)$ für alle weiteren Rechnungen verwendet. Die Strukturlösung erfolgte durch Direkte Methoden (MULTAN). Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollen Matrix von 257 Parametern konvergierte bei $R = 0.044$, $R_w = 0.039$, $w = 1/\sigma^2(F)$ (anisotrop, Ferrocenyl-C-Atome isotrop, H-Atome fixiert, SYNTEX-XTL).

Tab. 4 enthält die Atomkoordinaten der Nicht-Wasserstoffatome von **4**, die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tab. 5 zusammengefaßt^{*)}. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur.

^{*)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50971, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 4. Fraktionelle Atomkoordinaten von **4** mit den Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	B
MN1	0.82597 (4)	0.43093 (8)	0.39167 (3)	
MN2	0.62474 (4)	0.41090 (8)	0.36401 (3)	
FE	0.80262 (4)	0.48800 (8)	0.17221 (3)	
C1	0.9354 (3)	0.4836 (6)	0.3605 (3)	
C2	0.8740 (4)	0.3562 (7)	0.4681 (3)	
C3	0.8205 (4)	0.5013 (7)	0.3659 (3)	
C4	0.8281 (4)	0.5013 (7)	0.3659 (3)	
O1	1.0068 (2)	0.5225 (3)	0.3414 (2)	
O2	0.9384 (3)	0.3237 (5)	0.3162 (3)	
O3	0.8192 (3)	0.7808 (5)	0.4478 (3)	
O4	0.8337 (3)	0.0570 (4)	0.3603 (3)	
C5	0.8652 (3)	0.3958 (6)	0.4458 (3)	
C6	0.8873 (3)	0.6744 (6)	0.3004 (3)	
O5	0.4986 (3)	0.6767 (6)	0.3004 (3)	
O6	0.5377 (3)	0.7490 (4)	0.3984 (3)	
C81	0.5823 (4)	0.1478 (6)	0.3722 (3)	
C82	0.5081 (4)	0.2541 (6)	0.3890 (3)	
C83	0.4693 (4)	0.2528 (9)	0.4507 (3)	
C84	0.4205 (4)	0.3095 (6)	0.3352 (3)	
C85	0.3910 (3)	0.1814 (6)	0.3088 (3)	
C91	0.7329 (3)	0.3944 (3)	0.2421 (3)	1. B (1)
C92	0.6639 (3)	0.4277 (6)	0.1852 (3)	2. O (1)
C93	0.6935 (3)	0.3274 (6)	0.1354 (3)	2. H (1)
C94	0.6234 (4)	0.2917 (6)	0.1606 (3)	2. H (1)
C95	0.6024 (4)	0.2470 (6)	0.2056 (3)	2. H (1)
C96	0.5971 (4)	0.3498 (8)	0.2056 (3)	2. H (1)
C97	0.5474 (8)	0.1204 (3)	4. H (1)	
C98	0.9442 (4)	0.5767 (7)	0.1865 (3)	4. H (1)
C99	0.8823 (4)	0.6991 (7)	0.2068 (3)	4. H (1)
C100	0.8091 (4)	0.7455 (7)	0.1551 (3)	4. H (1)
C101	0.7291 (3)	0.4752 (5)	0.3056 (3)	
C102	0.7140 (3)	0.6431 (6)	0.3023 (3)	
O9	0.6985 (2)	0.7906 (4)	0.29799 (14)	

Abb. 1. Molekülstruktur von **4**

Die für **4** gefundenen Strukturparameter sind in guter Übereinstimmung mit den bereits bestimmten Molekülstrukturen von Dimetallkomplexen mit verbrückendem Ketenyl-Rest^{2,3)}. Besonders deutlich ist die Ähnlichkeit mit dem Dimangan-Komplex $\text{Mn}_2[\mu\text{-C}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{CO}](\text{CO})_6(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$, in dem ein *p*-Methylphenylketenyl-Rest die beiden Metallzentren verbrückt³⁾. In beiden Strukturen wird eine Mn–Mn-Einfachbindung symmetrisch durch das ursprüngliche Carbin-

Kohlenstoffatom verbrückt, an das außerdem eine CO-Gruppe gebunden ist, die offensichtlich vom addierten $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ stammt. Das Vorliegen einer π -Komplex-artigen Fixierung des Ketenyl-Liganden wird aufgrund der gefundenen langen $\text{Mn}(1)/\text{Mn}(2)-\text{C}(9)$ -Abstände ausgeschlossen.

Tab. 5. Einige Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) der Molekülstruktur von 4

$\text{Mn}(1)-\text{Mn}(2)$	2.715(1)	$\text{Mn}(1)-\text{C}(5)-\text{Mn}(2)$	80.3(1)
$\text{Mn}(1)-\text{C}(5)$	2.096(4)	$\text{Mn}(1)-\text{C}(5)-\text{C}(9)$	107.0(3)
$\text{Mn}(2)-\text{C}(5)$	2.116(4)	$\text{Mn}(1)-\text{C}(5)-\text{C}(91)$	127.4(3)
$\text{Mn}(1)-\text{C}(6)$	2.371(5)	$\text{Mn}(2)-\text{C}(5)-\text{C}(9)$	96.7(3)
$\text{Mn}(2)-\text{C}(6)$	1.821(5)	$\text{Mn}(2)-\text{C}(5)-\text{C}(91)$	124.3(3)
$\text{C}(91)-\text{C}(5)$	1.504(6)	$\text{C}(9)-\text{C}(5)-\text{C}(91)$	113.8(4)
$\text{C}(5)-\text{C}(9)$	1.335(6)	$\text{C}(5)-\text{C}(9)-\text{O}(9)$	175.8(5)
$\text{C}(9)-\text{O}(9)$	1.164(6)	$\text{Mn}(1)-\text{C}(6)-\text{Mn}(2)$	79.6(2)
		$\text{Mn}(1)-\text{C}(6)-\text{O}(6)$	123.6(4)
		$\text{Mn}(2)-\text{C}(6)-\text{O}(6)$	156.9(4)

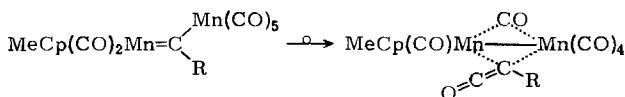
Während die Geometrien des $(\eta\text{-MeC}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Mn}$ - und des $(\text{CO})_4\text{Mn}$ -Restes mit Ausnahme einer halbverbrückenden CO-Gruppe ($\text{C}(6)-\text{O}(6)$) Erwartungswerten entsprechen, deuten die einzelnen Bindungsparameter des μ -Ketenyl-Restes auf dessen besonderen Bindungszustand hin. So entspricht insbesonders der $\text{C}(5)-\text{C}(9)$ -Abstand mit 1.335 (6) Å einem C=C-Doppelbindungsabstand, während die $\text{C}(9)-\text{O}(9)$ -Bindungslänge mit 1.164 (6) Å eine Bindungsordnung zwischen Doppel- und Dreifachbindung nahelegt. Die $\text{Mn}-\mu\text{-C}(5)$ -Abstände sind mit 2.096 (4) und 2.116 (4) Å zwar kürzer als $\text{Mn}-\text{C}$ -Einfachbindungen mit nichtverbrückenden C-Atomen⁶⁻⁸⁾, liegen aber deutlich über den Werten, die bei μ -Methylen- bzw. μ -Vinyliden-verbrückten Dimangan-Systemen beobachtet werden (1.94 (1)–2.026 (1) Å)⁹⁾. Rückschlüsse auf eine dadurch nahegelegte Reduzierung der $\text{Mn}-\mu\text{-C}(5)$ -Bindungsordnung erlaubt ferner die $\text{Mn}-\text{Mn}$ -Bindungslänge von 2.715 (1) Å. Sie liegt deutlich unter den für μ -Methylen-Komplexe gefundenen Werten⁹⁾, was sich durch eine geringere Aufweitung der Metall-Metall-Bindung durch den lockeren gebundenen Ketenyl-Brückenliganden erklären ließe.

Die Strukturdaten legen nahe, daß der verbrückende Ferrocenylketenyl-Ligand eher als Einelektronen-Ketenbrücke aufzufassen ist³⁾. Ein weiterer Hinweis auf den Elektronenmangelcharakter der $\text{Mn}-\text{C}-\text{Mn}$ -Brücke ist im Auftreten eines halbverbrückenden CO-Liganden an $\text{Mn}(2)$ zu sehen. Tatsächlich wurde auch in den beiden bisher untersuchten μ -Ketenyl-Komplexen^{2,3)} ein gleichermaßen halbverbrückender CO-Ligand gefunden. Er dürfte durch den Elektronenmangelcharakter des $(\text{CO})_4\text{Mn}$ -Fragments bedingt sein, dessen Elektronendefizit nur ungenügend durch die Ketenylbrücke ausgeglichen wird.

Diskussion

Während bei der Reaktion von $[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{MnCR}][\text{BCl}_4]^-$ die erwünschten Carben-Komplexe entstehen, können bei der analogen Umset-

zung mit $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ nur die Ketenyl-Komplexe isoliert werden. Daß die Reaktion mit der Addition des Nucleophils an das elektrophile Carbin-Kohlenstoffatom beginnt, scheint in beiden Fällen einsichtig. Carben-Komplexe des Typs $\text{L}_n\text{MC}(\text{Mn}(\text{CO})_5)\text{R}$ besitzen anscheinend eine hohe Tendenz, sich durch Übertragung eines CO-Liganden in stabilere Keteny-Komplexe umzulagern.



Darauf dürfte auch der geschilderte drastische Farbumschlag von Grün nach Rot-braun zurückzuführen sein. Das sofortige Auftreten der grünen Farbe weist auf die primäre Bildung eines Carben-Komplexes hin, da viele Carben-Komplexe des Typs $\text{RCp}(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Y}$ dunkelgrün sind.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na , CaH_2 , P_2O_5) und N_2 -gesättigt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und die Ausbeute nicht optimiert.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Jeol JNM-PMX 60-Gerät und Jeol C 60 HL-Spektrometer mit Kühlseinrichtung. — $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Jeol FX 60 mit Tieftemperatureinrichtung. — IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 283 B. — Massenspektren: Varian MAT 311 A, 70 eV.

Die Ausgangsverbindungen **1** und **2** wurden nach Lit.^{10,11)} hergestellt.

1. μ -Carbonyl-carbonyl(*methylcyclopentadienyl*)- μ -(*phenylketenyl*)-(tetracarbonylmangan)-mangan($\text{Mn}-\text{Mn}$) (**3**): 1.38 g (2.9 mmol) **1** löst man in 40 ml THF bei -60°C und gibt 0.74 g (3.2 mmol) $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, gelöst in 30 ml THF, zu. Es erfolgt sofort Grünfärbung der Lösung. Nach kurzer Zeit schlägt die Farbe nach Rot-braun um. Man läßt auf -30°C erwärmen, zieht das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel bei -25°C . Mit Pentan/Dichlormethan läßt sich eine braune Zone eluieren, die eingedampft wird. Nach Umkristallisieren aus Et_2O /Pentan fällt der Komplex in Form rotbrauner Nadeln an. Ausb. 1.30 g (94%, bezogen auf **1**). Schmp. 115°C .

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (474.2) Ber. C 50.66 H 2.55 Mn 23.17 O 23.62
Gef. C 50.46 H 2.59 Mn 22.85 O 23.09
Molmasse 474 (MS)

2. μ -Carbonyl-carbonyl- μ -(*ferrocenylketenyl*)-(methylcyclopentadienyl)(tetracarbonylmangan)mangan($\text{Mn}-\text{Mn}$) (**4**): 1.62 g (2.8 mmol) **2**, gelöst in 30 ml THF, werden bei -60°C mit einer Lösung von 0.70 g (3.0 mmol) $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ in 30 ml THF versetzt. Es erfolgt allmäßlicher Farbumschlag nach Rot-violett. Nach Aufarbeitung wie in 1. erhält man die Verbindung als dunkelrote Nadeln. Ausb. 0.45 g (28%, bezogen auf **2**). Schmp. 135°C .

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{FeMn}_2\text{O}_7$ (582.1) Ber. C 49.52 H 2.77 Fe 9.59 Mn 18.88 O 19.24
Gef. C 49.69 H 2.83 Fe 9.56 Mn 18.88 O 19.36
Molmasse 582 (MS)

3. *Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)[phenyl(tetracarbonylcobaltio)carben]mangan* (**5**): 2.49 g (5.2 mmol) **1**, gelöst in 50 ml THF, reagieren bei -78°C schlagartig mit einer Lösung von 1.11 g (5.7 mmol) $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in 50 ml THF unter Bildung einer tiefgrünen Lösung.

Man reinigt die Verbindung durch Chromatographie an Kieselgel bei -25°C und Kristallisation aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$. Man erhält ein grünes Kristallpulver. Ausb. 1.10 g (47%, bezogen auf **1**). Schmp. 50°C (Zers.).

$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{CoMnO}_6$ (450.2) Ber. C 50.69 H 2.69 Co 13.09 Mn 12.20 O 21.32
Gef. C 50.72 H 2.73 Co 12.70 Mn 11.94 O 20.91

4. *Dicarbonyl[ferrocenyl(tetracarbonylcobaltio)carben](methylcyclopentadienyl)mangan* (**6**): 1.83 g (3.1 mmol) **2** in 30 ml THF und 0.66 g (3.4 mmol) $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in 20 ml THF ergeben nach Aufarbeitung wie in 3. blau-violette nadelige Kristalle. Ausb. 0.45 g (26%, bezogen auf **2**).

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{CoFeMnO}_6$ (559.1) Ber. C 49.41 H 3.06 Co 10.54 Fe 9.99 Mn 9.83
Gef. C 49.58 H 2.86 Co 11.00 Fe 10.45 Mn 10.23

¹⁾ CXXXV. Mitteil.: *E. O. Fischer* und *J. K. R. Wanner*, *Chem. Ber.* **118**, 2489 (1985).
²⁾ *O. Orama, U. Schubert, F. R. Kreiβl* und *E. O. Fischer*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **35**, 82 (1980).
³⁾ *J. Martin-Gil, J. A. K. Howard, R. Navarro* und *F. G. A. Stone*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 1168.
⁴⁾ *D. Himmelreich*, Dissertation, Techn. Univ. München 1982.
⁵⁾ *J. Schneider*, Diplomarbeit, Techn. Univ. München 1982.
⁶⁾ *H. M. Seip* und *R. Seip*, *Acta Chem. Scand.* **24**, 3431 (1970).
⁷⁾ *E. Lindner, H.-J. Eberle* und *S. Hoehne*, *Chem. Ber.* **114**, 413 (1981).
⁸⁾ *G. Müller, D. Neugebauer, W. Geike, F. H. Köhler, J. Pebler* und *H. Schmidbaur*, *Organometallics* **2**, 257 (1983).
⁹⁾ *W. A. Herrmann*, *Adv. Organomet. Chem.* **20**, 159 (1982), und dort zitierte Literatur.
¹⁰⁾ *E. O. Fischer, E. W. Meineke* und *F. R. Kreiβl*, *Chem. Ber.* **110**, 1140 (1977).
¹¹⁾ *J. K. R. Wanner*, Dissertation, Techn. Univ. München 1984.

[238/84]