

Preliminary communication

KOMPLEXCHEMIE REAKTIVER ORGANISCHER VERBINDUNGEN

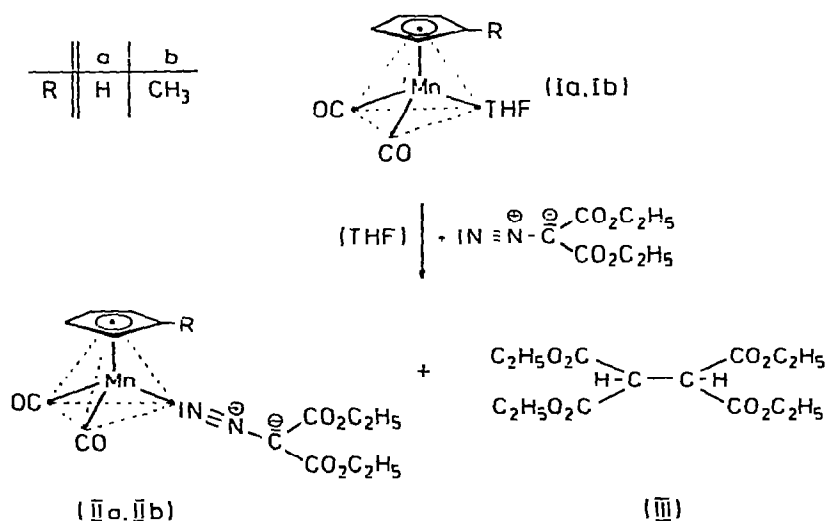
VI*. DIAZOMALONSÄUREDIÄTHYLESTER ALS KOMPLEXLIGAND

WOLFGANG A. HERRMANN

Fachbereich Chemie der Universität Regensburg, 84 Regensburg 1, Universitätsstrasse 31 (Deutschland)

(Eingegangen den 6. November 1974)

Die kurzlich beschriebene Synthese von Übergangsmetall-Carben-Komplexen mithilfe aliphatischer Diazoverbindungen [1,2] ist mechanistisch noch ungeklärt. Für Diskussionen über den Reaktionsablauf interessiert insbesondere die Frage, ob stickstoffhaltige metallorganische Zwischenstufen durchlaufen werden, die bei geeigneter Substitution der Diazokomponente abgefangen werden können. In diesem Zusammenhang gelang nun die Isolierung von Mangan-Komplexen des Diazomalonsäurediäthylesters: (Cyclopentadienyl)- bzw. (Methylcyclopentadienyl)-(dicarbonyl)(tetrahydrofuran)-mangan (Ia bzw. Ib) reagieren mit der Diazo-Verbindung unter Bildung monomerer, diamagnetischer Komplexe (IIa bzw. IIb).



* V. Mitteilung: Ref. 2.

Überraschenderweise isoliert man in beiden Fällen als Nebenprodukt Äthantetracarbonsäuretetraäthylester (III), nicht aber das zum Olefin dimerisierte Bis(athoxycarbonyl)carben.

Die neuen Verbindungen sind in Pentan schlecht, in polaren Lösungsmitteln wie Diäthyläther gut löslich. Während sich die Lösungen bei Einwirkung von Luftsauerstoff zersetzen, sind IIa und IIb in kristalliner Form luftstabil. IIa zersetzt sich schlagartig bei 81 °C, IIb schmilzt bei 75-76 °C und zersetzt sich ab etwa 80 °C allmählich.

Bei UV-Bestrahlung (n-Hexan) mit überschüssigem Triphenylphosphan geht IIa quantitativ in $C_5H_5Mn(CO)_2[P(C_6H_5)_3]$ über; Kohlenmonoxid (100 atm, THF, 25 °C) verdrängt den komplexgebundenen Diazomalon-säurediäthylester unter Bildung von $C_5H_5Mn(CO)_3$.

TABELLE 1

ANALYTISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN IIa, IIb UND III

	Summenformel	Mol.-Gew. ^a gef. (ber.)	Analysenwerte gef. (ber.) (%)			
			C	H	N	Mn
IIa	$C_{14}H_{15}MnN_2O_6$	361 (362.22)	46.54 (46.42)	4.20 (4.17)	7.59 (7.73)	— (15.17)
IIb	$C_{15}H_{17}MnN_2O_6$	378 (376.25)	48.03 (47.89)	4.56 (4.55)	7.28 (7.46)	14.2 (14.60)
III	$C_{14}H_{22}O_8$	322 (318.33)	52.81 (52.82)	6.99 (6.97)	0.0 —	— —

^aOsmometrisch in Benzol.

Neben den analytischen Daten (Tab. 1) und den ¹H-NMR-Spektren (Tab. 2) belegen auch die Massenspektren die Zusammensetzung von IIa und IIb: Neben den Molekülpeaks bei *m/e* 362 (IIa) bzw. *m/e* 376 (IIb) ist die schrittweise Abspaltung der beiden CO- und einer N₂-Gruppierung vom Molekül-Ion charakteristisch. In den Infrarot-Spektren (Diäthyläther) beobachtet man jeweils drei intensive Absorptionen bei 2025 m-s, 1982s und 1951 vs cm⁻¹ (IIa) bzw. 2022 m-s, 1979s und 1948 vs cm⁻¹ (IIb), von denen aufgrund der aus Darstellungsmethode sowie Ligandenaustauschreaktionen resultierenden lokalen C_{2v}-Symmetrie nur zwei als ν(CO)-Frequenzen

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN IIa, IIb UND III ^a

	τ(C ₅ H ₅)	τ(C ₅ H ₄ R)	τ(CH ₃)(Ring)	τ(CH ₃)(Ester)	τ(CH ₂)(Ester)	τ(CH)(Äthan)
IIa	¹ 5.06(5)	—	—	³ 8.72(6)	⁴ 5.82(4)	—
IIb	—	^m 5.12(4)	¹ 8.07(3)	³ 8.68(6)	⁴ 5.75(4)	—
IIIb	—	—	—	³ 8.73(12)	⁴ 5.82(8)	¹ 5.87(2)

^aHochgestellte Ziffern vor den τ-Werten: Multiplizitäten (m, Multiplett; Werte in Klammern: rel.Intensitäten. Aufgenommen in CDCl₃; Standard: 1% TMS in CDCl₃ (extern). J(CH₃,CH₂) = 7.2(0) Hz.^bStandard: int.-TMS.

gedeutet werden können. Die dritte Bande ist somit einer $\nu(\text{N}\equiv\text{N})$ -Schwingung zuzuordnen, was für lineare end-on-Koordination des Diazo-Liganden über das freie Elektronenpaar des terminalen Stickstoffatoms spricht. In Übereinstimmung damit fehlen die für side-on-Komplexierung des konjugierten Systems $>\text{C}=\text{N}=\text{N}$ zu erwartenden Absorptionen zwischen etwa 1480 und 1520 cm^{-1} [3]. Die Valenzschwingungen der Esterfunktion treten bei 1722 vs und 1660 w(sh) cm^{-1} (IIa) bzw. 1707 vs und 1657 m(sh) cm^{-1} (II, KBr) auf.

Eine Absicherung des Strukturvorschlages soll eine Röntgenstrukturanalyse von IIa erbringen [4].

Arbeitsvorschrift

Alle Operationen werden in Schutzgasatmosphäre (N_2) und unter Verwendung absolutierter stickstoffgesättigter Lösungsmittel durchgeführt. 1.02 g (5 mmol) (Cyclopentadienyl)(tricarbonyl)mangan [5] bzw. 1.09 g (5 mmol) (Methylcyclopentadienyl)(tricarbonyl)mangan* werden in 120 ml THF 8 h bestrahlt (wassergekühlter Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150 der Quarzlampen-GmbH Hanau). Die so dargestellte Lösung des THF-Komplexes Ia bzw. Ib wird mit 930 mg (5 mmol) frisch destilliertem Diazomalon-säurediäthylester [6] (Kp, 46-48 °C/ $\sim 10^{-3}$ Torr) versetzt und 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Der im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel vollständig befreite olige Rückstand wird in 25 ml Benzol aufgenommen und über Kieselgel ($\phi = l = 1$ cm) filtriert. Das auf etwa das halbe Volumen eingengte Filtrat chromatographiert man an Kieselgel (Merck, 0.063-0.200 mm)/Benzol (wassergekühlte Säule; $\phi = 2.5$ cm, $l = 35$ cm). Mit Benzol wird eine gelb bis braun gefarbte Zone eluiert, die neben unumgesetztem ($\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$)- $\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) bereits geringe Mengen von III enthält. Als darauffolgende, mit Benzol/Diäthylather (1/1) eluierbare, langgezogene gelbe Zone wandert III, das man durch Einengen der Lösung im Wasserstrahlvakuum und wiederholte Kristallisation des Rückstandes aus möglichst wenig Diäthylather in farblosen Nadeln von Schmp. 72 °C (Lit. 7: 72 °C) isoliert (IR: $\nu(\text{Ester})$ 1733 vs, 1722s [KBr]). Die Diazo-Komplexe IIa bzw. IIb werden mit Benzol/Diäthylather (1/2) als braune Zonen eluiert. Die nach dem Einengen der Lösungen als Öle anfallenden Komplexe werden durch Verrühren mit n-Pentan in eine feinkristalline Form übergeführt. Bei Umkristallisation aus n-Pentan/Diäthylather (1/3) erhält man IIa bzw. IIb als tiefbraune Nadeln oder Plättchen, die im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeuten: 561 mg (31 % d.Th.) (IIa); 489 mg (26 % d.Th.) (IIb); 150-250 mg (III).

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, Angew. Chem., 86 (1974) 556; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 13 (1974) 599.
- 2 W.A. Herrmann, Chem. Ber., im Druck.
- 3 S. Otsuka, A. Nakamura, T. Koyama und Y. Tatsuno, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1972) 1105.
- 4 A.D. Redhouse, in Vorbereitung.
- 5 E.O. Fischer und R. Jura, Z. Naturforschung, B, 9 (1954) 618.
- 6 M. Regitz und A. Liedhegener, Chem. Ber., 99 (1966) 3128.
- 7 H. Finkelstein, Ber. Deut. Chem. Ges., 43 (1910) 1532.

* Präparat der Fa. Pressure Chemical Co., Pittsburgh (U.S.A.).