

ÜBERGANGSMETALL-CARBEN-KOMPLEXE

CXXXIII *. π -CYCLOPENTADIENYL(DICARBONYL)[ARYL(HALOGEN)-CARBEN]-KOMPLEXE DES MANGANS UND RHENIUMS

ERNST OTTO FISCHER*, JIABI CHEN ** und KURT SCHERZER

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

(Eingegangen den 1. März 1983)

Summary

Fluoro-, chloro-, bromo-, and iodo-carbene complexes of manganese and rhenium were obtained on nucleophilic addition of X^- ($X = F, Cl, Br, I$) to various cationic dicarbonyl(cyclopentadienyl)arylcaryne complexes $[C_5H_5(CO)_2MCR]^+ Y^-$ ($M = Mn, Re$). This reaction is influenced by the kind of anion Y^- as well as solvent effects and depends on the ability of the substituent R to withdraw electron density from the carbyne carbon atom. The synthesis of the new compounds is described and their properties and spectroscopic data are reported.

Zusammenfassung

Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodcarben-Komplexe des Mangans und Rheniums wurden durch nucleophile Addition von X^- ($X = F, Cl, Br, I$) an verschiedene kationische Dicarbonyl(cyclopentadienyl)arylcaryne-Komplexe $[C_5H_5(CO)_2MCR]^+ Y^-$ ($M = Mn, Re$) erhalten. Diese Reaktion wird sowohl durch die Art des Anions Y^- als auch durch Solvens-Effekte beeinflusst und hängt von der Fähigkeit des Substituenten R ab, Elektronendichte vom Carbin-Kohlenstoff-Atom abzuziehen. Die Darstellung der neuen Verbindungen wird beschrieben, ihre Eigenschaften und spektroskopischen Daten werden mitgeteilt.

Aus der Verbindungsklasse der Übergangsmetallcarbonyl-Halogencarben-Komplexe sind bislang nur wenige Beispiele bekannt, wobei es nur im Fall der Dial-

* CXXXII. Mitteilung s. Ref. 1.

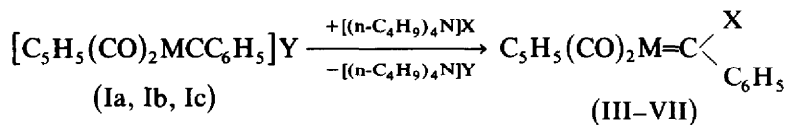
** Ständige Anschrift: Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai (China).

kylamino(halogen)carben-Komplexe des Chrms gelungen war, ausser Fluor [2] auch die Halogene Chlor [3], Brom und Jod [4] in α -Stellung an das Carben-Kohlenstoffatom zu binden, während Halogencarben-Komplexe mit elektronenreichen Metallcarbonyl-Fragmenten bisher nur in Form der Mangan-fluorcarben-Komplexe $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{C}(\text{F})\text{NEt}_2]$ und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{C}(\text{F})\text{Ph}]$ [5] zugänglich waren.

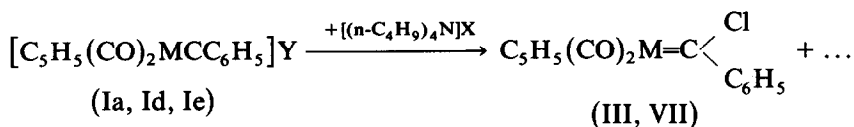
Wir versuchten nun, das von uns entwickelte Syntheseprinzip der Umsetzung kationischer Carbin-Komplexe mit Halogeniden zur Darstellung weiterer Aryl(halogen)carben-Komplexe anzuwenden, in denen die schwereren Halogene Chlor, Brom und Jod α -ständig zum Carben-C-Atom gebunden sein sollten. Ein weiteres Ziel bestand im Ersatz des Zentralmetalls Mangan durch sein höheres Homologes Rhenium.

Präparative Ergebnisse

Durch Umsetzung von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5]\text{SbCl}_6$ (Ia) mit $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{F}$ war früher bereits der Fluorcarben-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{C}(\text{F})\text{C}_6\text{H}_5]$ (II) erhalten worden [5]. In Analogie dazu reagiert Ia bei tiefen Temperaturen auch mit dem entsprechenden Chlorid unter Bildung von Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-[chlor(phenyl)carben]mangan (III). Die in gleicher Weise durchgeführte Reaktion von Ia mit Tetrabutylammoniumbromid in Jodmethan führt überraschend ebenfalls zum Chlorcarben-Komplex III, ein Ergebnis, das auch bei der Umsetzung des zu Ia analogen $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5]\text{SbF}_6$ (Id) mit $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{I}$ in Dichlormethan resultiert. Aus diesen Befunden folgt, dass zur Darstellung des Brom- bzw. Jodcarben-Komplexes einerseits chlorhaltige Gegenionen wie SbCl_6^- oder BCl_4^- ausgeschlossen werden müssen und andererseits auch die Verwendung chlorierter Kohlenwasserstoffe wie CH_2Cl_2 als Lösungsmittel ausscheidet. Die Synthese des Brom- bzw. Jodcarben-Komplexes (IV bzw. V) gelingt schliesslich in Jodmethan, ausgehend von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5]\text{BBr}_4$ [Ib] und $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$). Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(phenylcarbin)rhenium-tetrachloroborat (Ic) reagiert bei tiefen Temperaturen ebenfalls mit $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) zu den zu II bzw. III homologen Rhenium(halogencarben)-Komplexen VI und VII ab, wohingegen das Ic entsprechende Tetrabromoborat (Ie) in CH_3I auch nach 100 h gegenüber Bromid bzw. Jodid keine Reaktion zeigt, während in CH_2Cl_2 mit $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$ in geringer Ausbeute wieder der Chlorcarben-Komplex VII erhalten wird.

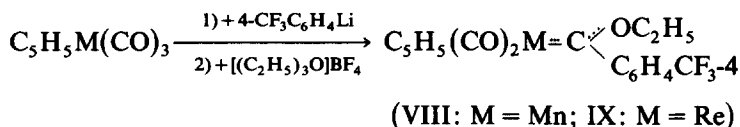


	M	X	Y	Solvens
Ia $\rightarrow$ III	Mn	Cl	SbCl_6	CH_2Cl_2
Ib $\rightarrow$ IV	Mn	Br	BBr_4	CH_3I
Ib $\rightarrow$ V	Mn	I	BBr_4	CH_3I
Ic $\rightarrow$ VI	Re	F	BCl_4	CH_2Cl_2
Ic $\rightarrow$ VII	Re	Cl	BCl_4	CH_2Cl_2

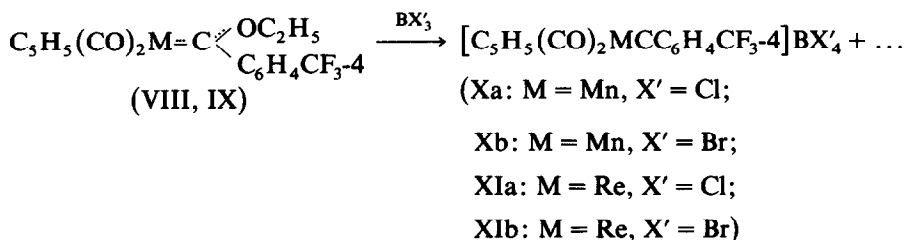


	M	X	Y	Solvens
Ia → III	Mn	Br	SbCl ₆	CH ₃ I
Id → III	Mn	I	SbF ₆	CH ₂ Cl ₂
Ie → VII	Re	Br	BBr ₄	CH ₂ Cl ₂

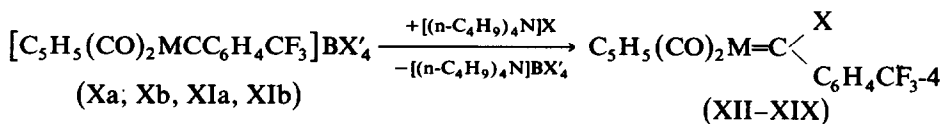
Als Ursache für die mangelnde Reaktivität von Ie gegenüber Bromid und Jodid vermuten wir eine zu geringe Elektrophilie des Carbin-C-Atoms. Bei Variation des Restes R in den kationischen Carbin-Komplexen $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MCR}]^+ \text{Y}^-$ erhöht sich die positive Partialladung am Carbin-Kohlenstoffatom umso mehr, je stärker elektronenziehend R ist. Wir synthetisierten daher zunächst die Ethoxy(4-trifluormethylphenyl)carben-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{M}[\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4]$ (M = Mn, Re), die durch Umsetzung der entsprechenden Tricarbonyl(cyclopentadienyl)-Verbindungen des Mangans und Rheniums mit 4-Trifluormethylphenyllithium und nachfolgende Ethylierung zugänglich sind.



Die Verbindungen VIII und IX lassen sich bei -40°C in Pentan durch Zugabe von Bortrichlorid bzw. -bromid in die kationischen Carbin-Komplexe Xa und XIa bzw. Xb und XIb überführen.



Mit $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{X}$ (X = F, Cl, Br, I) reagieren Xa, Xb, XIa und XIb bei tiefen Temperaturen unter Addition des Halogenid-Ions an das Carbin-Kohlenstoffatom, wobei auch hier wieder auf jeweils geeignete Solvens/Anion-Kombinationen geachtet werden muss.



	M	X	X'	Solvens
Xa → XII	Mn	F	Cl	CH ₂ Cl ₂
Xa → XIII	Mn	Cl	Cl	CH ₂ Cl ₂
Xb → XIV	Mn	Br	Br	CH ₃ I
Xb → XV	Mn	I	Br	CH ₃ I
XIa → XVI	Re	F	Cl	CH ₂ Cl ₂
XIa → XVII	Re	Cl	Cl	CH ₂ Cl ₂
XIb → XVIII	Re	Br	Br	CH ₃ I
XIb → XIX	Re	I	Br	CH ₃ I

Eigenschaften

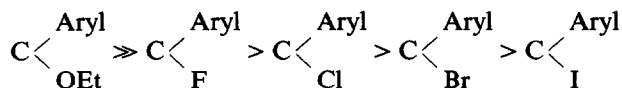
Die roten Aryl(halogen)carben-Komplexe III–VII und XII–XIX sind erwartungsgemäss diamagnetisch und lösen sich in polaren Solventien gut, in unpolaren Lösungsmitteln nur mässig. Die Löslichkeit in Pentan nimmt dabei in der Reihe der Halogene mit $F > Cl > Br > I$ ab. In der gleichen Reihenfolge vermindert sich auch die Stabilität dieser sowohl in Lösung als auch in Substanz ausgeprägt thermolabilen Verbindungen. Hervorzuheben ist ferner die grosse Empfindlichkeit der Komplexe gegenüber Feuchtigkeit. So erfolgte z.B. bei Chromatographie von IV an durch 5% H₂O desaktiviertem Al₂O₃ bereits bei -70°C Hydrolyse zum symmetrischen Hydroxycarben-Anhydrid-Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{O}$ [6]. Bei den trifluormethyl-substituierten Derivaten ist diese Hydrolyseanfälligkeit ebenso wie die Thermolabilität weniger stark ausgeprägt.

Die orangen Ethoxycarben-Komplexe VIII und IX lösen sich in unpolaren und polaren Lösungsmitteln sehr gut. Sie können sowohl in Substanz als auch in Lösung über längere Zeit bei Raumtemperatur gehandhabt werden.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Komplexe des Typs $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ML}$ sollten für die beiden angularen Carbonylliganden im $\nu(\text{CO})$ -Bereich zwei intensive Banden zeigen, die sich der symmetrischen (A_1) und asymmetrischen (B_1) Valenzschwingung zuordnen lassen. Die Verbindungen II–XIX (Tab. 1) erfüllen diese Erwartung, wobei im Fall der Carbin-Komplexe Xa, Xb, XIa und XIb entsprechend ihrer positiven Ladung erwartungsgemäss eine starke kurzweilige Verschiebung der Banden erfolgt. In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen an ähnlichen Carben-Komplexen zeigt VIII in Hexan ein komplexeres Absorptionsmuster [7]. Bezüglich der Abnahme des σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnisses, die sich in einer signifikanten kurzweiligen Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen äussert, lässt sich folgende Reihenfolge der Carbenliganden aufstellen:



¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-chemischen Verschiebungen der Halogen- bzw. Ethoxycarben-

TABELLE 1

IR-SPEKTREN IM $\nu(\text{CO})$ -BEREICH; Absorptionen in cm^{-1} in n-Hexan (a) bzw. Dichlormethan (b)

Komplex		$\nu(\text{CO})$			Lösungsmittel
II		1988vs	1955sh	1931vs	a
		1980vs		1918vs	b
III		1998vs	1955sh	1940vs	a
		1995vs		1935vs	b
IV		2002vs	1960sh	1948vs	a
		2000vs		1945vs	b
V		2002vs	1960sh	1952vs	a
		1998vs		1943vs	b
VI		1975vs		1898vs	b
VII		1989vs		1912vs	b
VIII	2025vs	1969vs	1950sh	1908vs	a
		1960vs		1890vs	b
IX		1969vs		1898vs	a
		1957vs		1878vs	b
Xa		2088vs		2048vs	b
Xb		2089vs		2048vs	b
XIa		2090vs		2038vs	b
XIb		2090vs		2038vs	b
XII		1993vs		1935vs	a
		1986vs		1923vs	b
XIII		2000vs	1961sh	1947vs	a
		1998vs		1936vs	b
XIV		2002vs	1965sh	1952vs	a
		2000vs		1946vs	b
XV		2000vs	1965sh	1956vs	a
		2002vs		1948vs	b
XVI		1982vs		1905vs	b
XVII		1992vs		1915vs	b
XVIII		1996vs		1923vs	b
XIX		1998vs		1925vs	b

TABELLE 2

^1H -NMR-SPEKTREN DER HALOGENCARBEN-KOMPLEXE II–VII UND XII–XIX SOWIE DER ETHOXYCARBEN-KOMPLEXE VIII UND IX IN ACETON- d_6 BEI -50°C (δ -Werte in ppm bez. auf $\delta(\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{H}) = 2.1$); Multiplizitäten und Intensitäten in Klammern

Komplex	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$	C_3H_5	OCH_2CH_3	OCH_2CH_3
II	7.73(M,5)		5.38(S,5)		
III	7.45(M,5)		5.33(S,5)		
IV	7.54(M,5)		5.50(S,5)		
V	8.01(M,5)		6.00(S,5)		
VI	7.75(M,5)		6.00(S,5)		
VII	7.40(M,5)		5.98(S,5)		
VIII		7.48(M,4)	4.77(S,5)	4.57(Q,2)	1.50(T,3)
IX		7.57(M,4)	5.44(S,5)	4.60(Q,2)	1.55(T,3)
XII		8.05(M,4)	5.45(S,5)		
XIII		7.26(M,4)	5.08(S,5)		
XIV		7.62(M,4)	5.38(S,5)		
XV		7.25(M,4)	5.16(S,5)		
XVI		7.78(M,4)	6.06(S,5)		
XVII		7.70(M,4)	6.04(S,5)		
XVIII		7.68(M,4)	6.18(S,5)		
XIX		8.00(M,4)	6.50(S,5)		

Komplexe II–VII und XII–XIX bzw. VIII und IX sind in Tab. 2 aufgeführt. Sie bewegen sich in dem für entsprechende Carben-Komplexe üblichen Bereich.

Massenspektren

Die neuen Halogencarben-Komplexe sind mit Ausnahme der Jod- bzw. Bromverbindungen V, XVIII und XIX für die Aufnahme von Massenspektren hinreichend flüchtig und stabil. Wie bei den Ethoxycarben-Komplexen VIII und IX werden neben dem Auftreten des Molekülpeaks u.a. die Abspaltungen der Carbonylliganden beobachtet.

Diskussion

Bei der Darstellung der beschriebenen Aryl(halogen)carben-Komplexe des Mangans und Rheniums konnte erneut die von uns entwickelte Methode zur Synthese von Carbenkomplexen durch indirekten Austausch einer Alkoxygruppe gegen einen anderen schwach nucleophilen Substituenten (auf dem Umweg über einen kationischen Carbinkomplex) erfolgreich angewandt werden. Es treten jedoch auch hier die bei früheren Untersuchungen bereits beobachteten Komplikationen hinsichtlich der Verwendung von Chloro-Anionen wie BCl_4^- und SbCl_6^- in Verbindung mit kationischen Carbinkomplexen auf [8]. Die Tatsache, dass solche Chloro-Anionen als Cl^- -Quelle dienen können, macht sich in einer störenden Konkurrenzreaktion bemerkbar, in welcher der nucleophile Angriff des Chlorid-Ions gegenüber dem eines höheren Halogenids dominiert. Ferner zeigen die Befunde, dass auch das Solvens CH_2Cl_2 unter den Reaktionsbedingungen nicht als inert betrachtet werden kann; es musste daher auch die Verwendung chlorierter Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel bei der Darstellung der Brom- und Jodcarben-Komplexe ausgeschlossen werden.

Im Fall der Rheniumverbindung $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReCC}_6\text{H}_5]\text{BBr}_4$ erweist sich das Carbin-Kohlenstoffatom als nicht ausreichend nucleophil, um Bromid bzw. Jodid zu addieren. Wird dagegen die *para*-Stellung des Phenylsubstituenten durch die starke elektronenziehende CF_3 -Gruppe substituiert, so gelingt die nucleophile Addition dieser Halogenide an das nun stärker positiv polarisierte Carbin-C-Atom unter Bildung der entsprechenden Halogencarben-Komplexe XVIII und XIX. Diese Reaktivitätssteigerung zeigt sich auch in der deutlichen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeiten sowie in signifikant verbesserten Ausbeuten für die Verbindungen XII–XVII im Vergleich zu den analogen Phenylcarben-Komplexen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin–Elmer 283 B; ^1H -NMR-Spektren: Jeol C-60 HL; Massenspektren: Varian MAT 311 A.

Sämtliche Arbeiten wurden unter N_2 in mit Stickstoff gesättigten, über Na, CaH_2 bzw. P_4O_{10} getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie benutzte Aluminiumoxid (Al_2O_3 neutral, Fa. Merck, Darmstadt) wurde durch sechzehnständiges Evakuieren am Hochvakuum von Sauerstoff befreit und durch Zugabe von 50 ml N_2 -gesättigtem, destilliertem Wasser pro kg Al_2O_3 zur Aktivitätsstufe III deaktiviert und unter N_2 gelagert. Die Ausgangsverbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5]\text{SbCl}_6$ (Ia) [9], $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5]\text{BBr}_4$ (Ib) [10],

$[C_5H_5(CO)_2MnCC_6H_5]BF_4$ [10], $[C_5H_5(CO)_2ReCC_6H_5]BCl_4$ (Ic) [11] und $4-CF_3C_6H_4Li$ [12] wurden nach Literaturangaben dargestellt.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte unter N_2 in abgeschmolzenen Kapillaren.

$C_5H_5(CO)_2Mn[C(Cl)C_6H_5]$ (III)

Zu einer Lösung von 1.6 g (2.7 mmol) Ia in 300 ml CH_2Cl_2 werden bei $-78^\circ C$ unter Rühren portionsweise 1.5 g (5.4 mmol) $[(n-C_4H_9)_4N]Cl$ gegeben; dabei färbt sich die Lösung tiefrot. Nach vollständiger Zugabe erwärmt man auf $-50^\circ C$ und rührt noch eine Stunde bei dieser Temperatur. Die Lösung wird nun mit 300 ml vorgekühltem Pentan versetzt, filtriert und unterhalb $-40^\circ C$ zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird bei $-30^\circ C$ mit Pentan extrahiert. Beim Abkühlen des Extrakts auf $-78^\circ C$ scheidet sich III in Form dunkelroter Kristallnadeln ab, die sich bei Raumtemperatur rasch zersetzen. Ausbeute: 0.5 g (63% bez. auf Ia). Gef.: C, 55.90; H, 3.33; Cl, 11.48; Mn, 18.20; O, 11.04; Mol.-Masse 300 (MS). $C_{14}H_{10}ClMnO_2$ ber.: C, 55.93; H, 3.35; Cl, 11.79; Mn, 18.28; O, 10.64%. Mol.-Masse 300.63.

$C_5H_5(CO)_2Mn[C(Br)C_6H_5]$ (IV)

Analog zu III werden 2.5 g (4.2 mmol) Ib mit 4.05 g (12.6 mmol) $[(n-C_4H_9)_4N]Br$ in 200 ml CH_3I umgesetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird zwei bis drei Stunden bei $-50^\circ C$ gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei $-50^\circ C$ im Hochvak. wird der Rückstand bei $-45^\circ C$ mit einem CH_3I /Pentan-Gemisch mehrmals extrahiert. Durch mehrfache Umkristallisation aus einem Gemisch CH_3I /Pentan (1/10) erhält man tiefrote Kristalle von IV, die sich bereits bei Raumtemperatur rasch zersetzen. Ausbeute: 0.63 g (43% bez. auf Ib). Gef.: C, 48.72; H, 2.94; Br, 22.60; Mn, 16.20; O, 9.27; Mol.-Masse 344, 346 (MS, bez. auf ^{79}Br , ^{81}Br). $C_{14}H_{10}BrMnO_2$ ber.: C, 48.73; H, 2.92; Br, 23.16; Mn, 15.92; O, 9.27%. Mol.-Masse 345.08.

$C_5H_5(CO)_2Mn[C(I)C_6H_5]$ (V)

2.6 g (4.4 mmol) Ib werden wie bei IV mit 4.83 g (13.1 mmol) $[(n-C_4H_9)_4N]I$ umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog. Tiefrote Kristalle, die sich bei Raumtemperatur sehr rasch zersetzen. Ausbeute: 0.64 g (37% bez. auf Ib). Gef.: C, 42.97; H, 2.62; I, 32.46; Mn, 14.19; O, 7.95. $C_{14}H_{10}IMnO_2$ ber.: C, 42.89; H, 2.57; I, 32.37; Mn, 14.01; O, 8.16%. Mol.-Masse 392.08.

$C_5H_5(CO)_2Re[C(F)C_6H_5]$ (VI)

2.1 g (3.8 mmol) Ic in 100 ml CH_2Cl_2 werden analog zu III mit 3.22 g (12.3 mmol) $[(n-C_4H_9)_4N]F$ umgesetzt. Man erwärmt auf $-40^\circ C$ und rührt noch drei Stunden bei dieser Temperatur. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei $-40^\circ C$ erhält man einen roten Rückstand, der mehrfach mit Pentan extrahiert wird. Umkristallisation aus Pentan liefert VI als scharlachrote Kristalle, die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzen. Ausbeute: 0.39 g (23% bez. auf Ic). Gef.: C, 40.19; H, 2.53; Re, 44.80; Mol.-Masse 414 (MS, bez. auf ^{185}Re). $C_{14}H_{10}FO_2Re$ ber.: C, 40.48; H, 2.43; Re, 44.82%. Mol.-Masse 415.44.

$C_5H_5(CO)_2Re[C(Cl)C_6H_5]$ (VII)

Wie bei VI werden 1.65 g (3.0 mmol) Ic mit 2.51 g (9.0 mmol) $[(n-C_4H_9)_4N]Cl$

zur Reaktion gebracht. Der Reaktionsrückstand wird bei -40°C mit einem CH_2Cl_2 /Pentan-Gemisch mehrfach extrahiert. Beim Abkühlen des Extrakts auf -78°C scheiden sich tiefrote Kristalle von VII ab, die noch mehrere Male aus Mischungen CH_2Cl_2 /Pentan im Verhältnis 1/10 bis 1/5 umkristallisiert werden. Tiefrote Kristalle vom Smp. $41-42^{\circ}\text{C}$ (Zers.). Ausbeute: 0.37 g (23% bez. auf Ic). Gef.: C, 38.93; H, 2.44; Cl, 9.08; O, 7.48; Re, 43.20; Mol.-Masse 432 (MS, bez. auf ^{187}Re). $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClO}_2\text{Re}$ ber.: C, 38.94; H, 2.33; Cl, 8.21; O, 7.41; Re, 43.11%. Mol.-Masse 431.89.

Umsetzung von Ia mit $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$ in CH_3I

1.5 g (2.5 mmol) Ia in CH_3I werden wie bei III mit 1.61 g (5.0 mmol) $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$ versetzt und weiterverarbeitet. Dunkelrote Kristalle, die durch spektroskopischen Vergleich und Total-Elementaranalyse als III identifiziert werden. Ausbeute: 0.35 g (47% bez. auf Ia)

Umsetzung von Id mit $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{I}$ in CH_2Cl_2

Zu der Lösung von 3.3 g (9.4 mmol) $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5]\text{BF}_4$ in 150 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -60°C unter Magnetrührung 4.1 g (18.9 mmol) SbF_5 zu, wobei sich die Lösung sofort rotviolett färbt und sich ein intensiv rotvioletter Niederschlag bildet. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel bei -40°C im Hochvak. auf 40–50 ml eingengt. Zur Vervollständigung der Fällung gibt man 300 ml auf -60°C vorgekühltes Pentan zu. Der Niederschlag wird dreimal mit Pentan gewaschen und bei -40°C im Hochvak. getrocknet, wobei Id als ölig zähes Produkt zurückbleibt. Ausbeute: 4.0 g (85% bez. auf $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnCC}_6\text{H}_5]\text{BF}_4$).

4.0 g (8.0 mmol) Id werden in 200 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und wie bei III mit 8.86 g (24.0 mmol) $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{I}$ versetzt und weiterverarbeitet. Dunkelrote Kristalle, die durch spektroskopischen Vergleich und Total-Elementaranalyse als III identifiziert werden. Ausbeute: 0.81 g (26% bez. auf Id).

Umsetzung von Ie mit $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$ in CH_2Cl_2

Zur Lösung von 2.24 g (3.1 mmol) Ie in 150 ml CH_2Cl_2 werden bei -78°C unter Rühren 3.97 g (12.3 mmol) $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$ gegeben. Nach vollständiger Zugabe erwärmt man auf -40 bis -35°C und rührt 100 Stunden bei dieser Temperatur, wobei eine langsame Farbänderung von Gelb nach Orange bis Rot zu beobachten ist. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvak. wird der Rückstand bei -35°C mit CH_2Cl_2 /Pentan-Gemisch extrahiert. Mehrfache Umkristallisation des aus dem Extrakt gewonnenen Rohprodukts liefert eine tiefrote Verbindung, die durch spektroskopischen Vergleich und Total-Elementaranalyse als VII identifiziert wird. Ausbeute: 165 mg (12% bez. auf Ie).

$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-4}]$ (VIII)

Zu 7.4 g (36.2 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ in 60 ml Et_2O wird bei 0°C eine Lösung der äquimolaren Menge $4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$ in Et_2O zugetropft. Man rührt noch eine Stunde und entfernt dann das Solvens im Vakuum. Das zurückbleibende orangerote Acylmetallat wird in 50 ml N_2 -gesättigtem Eiswasser gelöst, zu dieser Lösung bis zur schwach sauren Reaktion unter kräftigem Rühren $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]\text{BF}_4$ in kleinen Portionen zugesetzt. Anschliessend wird mit Pentan extrahiert, der Extrakt auf 50 ml eingengt und bei $0-5^{\circ}\text{C}$ an Al_2O_3 chromatographiert. Umkristallisation aus Pentan

ergibt VIII in Form orangefarbener Kristalle vom Smp. 69–70°C (Zers.). Ausbeute: 9.0 g (66% bez. auf $C_5H_5Mn(CO)_3$). Gef.: C, 53.84; H, 3.83; F, 15.00; Mn, 14.80; Mol.-Masse 378 (MS). $C_{17}H_{14}F_3MnO_3$ ber.: C, 53.98; H, 3.73; F, 15.07; Mn, 14.53%. Mol.-Masse 378.23.

$C_5H_5(CO)_2Re[C(OC_2H_5)C_6H_4CF_3-4]$ (IX)

3.2 g (9.6 mmol) $C_5H_5Re(CO)_3$ in 50 ml Et_2O werden analog VIII umgesetzt und aufgearbeitet. Orangefarbene Kristalle von IX. Smp. 113°C (Zers.). Ausbeute: 4.0 g (82% bez. auf $C_5H_5Re(CO)_3$). Gef.: C, 40.31; H, 2.84; Re, 36.40; Mol.-Masse 510 (MS, bez. auf ^{187}Re). $C_{17}H_{14}F_3O_3Re$ ber.: C, 40.08; H, 2.77; Re, 36.55%. Mol.-Masse 509.50.

$[C_5H_5(CO)_2MnCC_6H_4CF_3-4]BCl_4$ (Xa)

1.39 g (3.4 mmol) VIII in 300 ml Pentan werden bei –40°C mit 1.0 ml (14.0 mmol) BCl_3 versetzt. Es fällt sofort ein hellgelber Niederschlag aus, die tiefrote Lösung hellt sich rasch auf. Die Reaktion ist beendet, sobald die Lösung farblos geworden ist. Man lässt den Niederschlag absitzen, dekantiert die überstehende Lösung, wäscht bei –40°C noch vier- bis fünfmal mit je 100 ml Pentan und trocknet anschliessend bei –40°C im Hochvakuum. Gelbes, thermolabiles Kristallpulver. Ausbeute: 1.5 g (90% bez. auf VIII).

$[C_5H_5(CO)_2MnCC_6H_4CF_3-4]BBr_4$ (Xb)

1.87 g (4.9 mmol) VIII werden wie bei Xa mit 1.4 ml (15.0 mmol) BBr_3 umgesetzt und weiterverarbeitet. Gelbes, thermolabiles Kristallpulver, das sich an Luft entzündet. Ausbeute: 3.0 g (91% bez. auf VIII).

$[C_5H_5(CO)_2ReCC_6H_4CF_3-4]BCl_4$ (XIa)

1.0 g (2.0 mmol) IX werden analog Xa mit 0.5 ml (7.0 mmol) BCl_3 versetzt und wie dort weiterverarbeitet. Gelbes, thermolabiles, an Luft rauchendes Kristallpulver. Ausbeute: 1.15 g (95% bez. auf IX).

$[C_5H_5(CO)_2ReCC_6H_4CF_3-4]BBr_4$ (XIb)

1.30 g (2.6 mmol) IX werden wie bei Xa mit 1.0 ml (10.7 mmol) BBr_3 umgesetzt und weiterverarbeitet. Gelbes, thermolabiles, an Luft rauchendes Kristallpulver. Ausbeute: 1.85 g (91% bez. auf IX).

$C_5H_5(CO)_2Mn[C(F)C_6H_4CF_3-4]$ (XII)

Zu einer Lösung von 1.27 g (2.6 mmol) Xa in 100 ml CH_2Cl_2 werden bei –78°C unter Rühren portionsweise 2.04 g (7.8 mmol) $[(n-C_4H_9)_4N]F$ gegeben, wobei sich die Lösung sofort tiefrot färbt. Anschliessend erwärmt man auf –40°C und zieht das Lösungsmittel im Hochvak. ab. Der Rückstand wird bei –30°C mit Pentan extrahiert. Beim Abkühlen des Extrakts auf –78°C scheidet sich XII in Form dunkelroter Kristallnadeln ab, die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzen. Ausbeute: 0.75 g (81% bez. auf Xa). Gef.: C, 51.26; H, 2.59; F, 21.20; Mn, 15.98; Mol.-Masse 352 (MS). $C_{15}H_9F_4MnO_2$ ber.: C, 51.16; H, 2.58; F, 21.58; Mn, 15.60%. Mol.-Masse 352.17.

$C_5H_5(CO)_2Mn[C(Cl)C_6H_4CF_3-4]$ (XIII)

1.5 g (3.1 mmol) Xa werden wie bei XII mit 2.57 g (9.3 mmol) $[(n-C_4H_9)_4N]Cl$

umgesetzt. Nach 30 min erwärmt man auf -45°C und arbeitet analog XII auf. Dunkelrote Kristalle, die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzen. Ausbeute: 0.79 g (69% bez. auf Xa). Gef.: C, 48.77; H, 2.74; Cl, 9.48; F, 15.40; Mn, 15.36; Mol.-Masse 368 (MS). $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{ClF}_3\text{MnO}_2$ ber.: C, 48.88; H, 2.46; Cl, 9.62; F, 15.46; Mn, 14.90%. Mol.-Masse 368.62.

$\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{C}(\text{Br})\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4]$ (XIV)

Zu einer Lösung von 2.0 g (3.0 mmol) Xb in 150 ml CH_3I werden bei -78°C unter Rühren portionsweise 3.0 g (9.3 mmol) $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$ gegeben, wobei augenblicklicher Farbumschlag nach Rot erfolgt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird auf -50°C erwärmt und eine weitere halbe Stunde gerührt. Anschliessend zieht man das Lösungsmittel im Hochvak. ab. Chromatographie an Al_2O_3 bei -80°C mit CH_3I /Pentan (1/5 bis 2/5) oder Extraktion mit CH_3I /Pentan (1/10) und jeweils nachfolgende mehrfache Umkristallisation aus CH_3I /Pentan (1/10) ergibt XIV in Form hellroter, scheibenförmiger Kristalle vom Smp. $29\text{--}30^{\circ}\text{C}$ (Zers.). Ausbeute: 0.66 g (53% bez. auf Xb). Gef.: C, 43.24; H, 2.27; Br, 19.17; Mn, 13.62; Mol.-Masse 414 (MS, bez. auf ^{81}Br). $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{BrF}_3\text{MnO}_2$ ber.: C, 43.61; H, 2.20; Br, 19.34; Mn, 13.30%. Mol.-Masse 413.07.

$\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{C}(\text{I})\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4]$ (XV)

2.0 g (3.0 mmol) Xb werden analog XIV mit 3.34 g (9.1 mmol) $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{I}$ umgesetzt. Man erwärmt auf -50°C und rührt noch eine Stunde. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei XIV. Tiefröte, metallisch glänzende Kristalle vom Smp. 45°C (Zers.). Ausbeute: 0.58 g (42% bez. auf Xb). Gef.: C, 39.26; H, 2.03; F, 12.10; I, 27.40; Mn, 11.62; Mol.-Masse 460 (MS). $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{F}_3\text{IMnO}_2$ ber.: C, 39.16; H, 1.97; F, 12.39; I, 27.58; Mn, 11.94%. Mol.-Masse 460.07.

$\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Re}[\text{C}(\text{F})\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4]$ (XVI)

1.04 g (1.7 mmol) XIa werden analog XII mit 1.32 g (5.0 mmol) $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{F}$ umgesetzt und weiterverarbeitet. Tiefröte Kristallnadeln vom Smp. $71\text{--}72^{\circ}\text{C}$ (Zers.). Ausbeute: 0.5 g (62% bez. auf XIa). Gef.: C, 37.37; H, 2.00; Re, 38.20; Mol.-Masse 482, 484 (MS, bez. auf ^{185}Re , ^{187}Re). $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{F}_4\text{O}_2\text{Re}$ ber.: C, 37.27; H, 1.88; Re, 38.52%. Mol.-Masse 483.44.

$\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Re}[\text{C}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4]$ (XVII)

1.15 g (1.9 mmol) XIa werden analog XIII mit 1.56 g (5.6 mmol) $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Cl}$ umgesetzt und weiterverarbeitet. Rote Kristallnadeln vom Smp. $64\text{--}65^{\circ}\text{C}$ (Zers.). Ausbeute: 0.49 g (53% bez. auf XIa). Gef.: C, 36.21; H, 1.85; Cl, 7.31; Re, 37.10; Mol.-Masse 498, 500 (MS, bez. auf ^{185}Re , ^{187}Re). $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{ClF}_3\text{O}_2\text{Re}$ ber.: C, 36.04; H, 1.82; Cl, 7.09; Re, 37.25%. Mol.-Masse 499.89.

$\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Re}[\text{C}(\text{Br})\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4]$ (XVIII)

In eine Lösung von 1.93 g (2.4 mmol) XIb in 100 ml CH_3I werden bei -80°C unter Rühren portionsweise 2.35 g (7.3 mmol) $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$ eingetragen. Dabei erfolgt augenblicklicher Farbumschlag nach Rot. Zur Vervollständigung der Reaktion wird auf -45°C erwärmt und eine halbe Stunde bei dieser Temperatur weitergerührt. Die Lösung wird anschliessend mit 150 ml vorgekühltem Pentan versetzt, filtriert und unterhalb -45°C zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird

bei -40°C mit Pentan extrahiert, bis er farblos geworden ist. Beim Abkühlen des Extrakts auf -78°C scheidet sich XVIII in Form scharlachroter Kristallnadeln vom Smp. $45\text{--}46^{\circ}\text{C}$ (Zers.) ab. Ausbeute: 0.64 g (49% bez. auf XIb). Gef.: C, 33.41; H, 1.90; Br, 14.69; Re, 34.45. $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{BrF}_3\text{O}_2\text{Re}$ ber.: C, 33.10; H, 1.67; Br, 14.68; Re, 34.21%. Mol.-Masse 544.34.

$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Re}[\text{C}(\text{I})\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-4}]$ (XIX)

Zu einer Lösung von 1.48 g (1.9 mmol) XIb in 150 ml CH_3I werden bei -80°C unter Rühren portionsweise 2.10 g (5.7 mmol) $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{I}$ gegeben. Nach vollständiger Zugabe erwärmt man auf -40°C , wobei sich die Lösung rot färbt. Es wird noch zwei bis drei Stunden bei dieser Temperatur weitergerührt und anschließend analog XVIII aufgearbeitet. Tiefröte, metallisch glänzende Kristalle vom Smp. 41°C (Zers.). Ausbeute: 0.51 g (46% bez. auf XIb). Gef.: C, 30.50; H, 1.80; I, 22.39; Re, 31.40. $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{F}_3\text{IO}_2\text{Re}$ ber.: C, 30.47; H, 1.53; I, 21.46; Re, 31.49%. Mol.-Masse 591.34.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der BASF AG, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Dipl.-Chem. J.K.R. Wanner für die Aufnahme der Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren, Herrn Dr. D. Himmelreich für hilfreiche Diskussionen sowie Herrn M. Barth, Frl. U. Graf und Frl. G. Schuller für die schwierigen elementaranalytischen Bestimmungen.

J. Chen dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für das ihm gewährte Stipendium.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, M. Böck und R. Aumann, Chem. Ber., im Druck.
- 2 E.O. Fischer, W. Kleine und F.R. Kreissl, Angew. Chem., 88 (1976) 646; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 616.
- 3 (a) E.O. Fischer, W. Kleine und F.R. Kreissl, J. Organomet. Chem., 107 (1976) C23. (b) A.J. Hartshorn, M.F. Lappert und K. Turner, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1975) 929.
- 4 E.O. Fischer, W. Kleine, F.R. Kreissl, H. Fischer, P. Friedrich und G. Huttner, J. Organomet. Chem., 128 (1977) C49.
- 5 E.O. Fischer, W. Kleine, W. Schambeck und U. Schubert, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 1575.
- 6 E.O. Fischer, J. Chen und U. Schubert, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1284.
- 7 E.O. Fischer, E.W. Meineke und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 110 (1977) 1140 und dort zitierte Literatur.
- 8 Vgl. E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, U. Schubert und K. Ackermann, Chem. Ber., 115 (1982) 3141.
- 9 E.O. Fischer und W. Schambeck, J. Organomet. Chem., 201 (1980) 311.
- 10 E.W. Meineke, Dissertation, Techn. Univ. München (1975).
- 11 E.O. Fischer, R.L. Clough und P. Stückler, J. Organomet. Chem., 120 (1976) C6.
- 12 E.O. Fischer, C.G. Kreiter, H.J. Kollmeier, J. Müller und R.D. Fischer, J. Organomet. Chem., 88 (1971) 237.