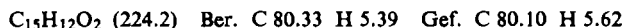


In ähnlicher Weise wurde auch das nichtdestillierte Rohprodukt umgelagert, wobei etwas geringere Ausbeuten an Formyl-desoxybenzoin bzw. Kupferchelat erhalten wurden.

c) mit Chlorwasserstoff/Eisessig: Eine Probe  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -benzoyl-äthlenoxyd wurde mit einer 2-n-Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig 10 Min. zum Sieden erhitzt; dann wurde wie unter b) aufgearbeitet. Man erhielt ein zunächst chlorhaltiges Produkt, das jedoch nach wiederholtem Umkristallisieren aus wäbr. Methanol ebenfalls *Formyl-desoxybenzoin* vom Schmp. und Misch-Schmp. 109–111° ergab.

Zur Analyse wurde ein nach b) erhaltenes Produkt benützt:



Die UV- und IR-Spektren zeigten gute Übereinstimmung mit den Befunden von P. B. RUSSELL und E. CSENDES<sup>16)</sup>.

Durch Umsetzen mit Phenylhydrazin in Eisessig wurde das 1.4.5-Triphenyl-pyrazol vom Schmp. 210–211° erhalten<sup>21)</sup>; beim Kochen der wäbrig-äthanol. Lösung mit Natriumacetat erfolgte *Keton-Spaltung*<sup>22)</sup> zum Desoxy-benzoin, das durch sein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 199.5–201° (Lit.<sup>22)</sup>: 200–202°) identifiziert wurde.

<sup>21)</sup> W. WISLICENUS und A. RUTHING, Liebigs Ann. Chem. 379, 257 [1912].

<sup>22)</sup> Vgl. H. O. HOUSE, J. Amer. chem. Soc. 76, 1236 [1954].

## ERNST OTTO FISCHER und KLAUS PLESZKE

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XXIII<sup>1)</sup>

### Aromatische Substitutionen an Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 19. August 1958)

Der Fünfring in  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  ist der aromatischen Substitution mittels der Friedel-Crafts-Reaktion zugänglich. Mit Acylchloriden bzw. Säureanhydriden sowie  $\text{AlCl}_3$  als Katalysator konnten verschiedene neue Derivate der Verbindung erhalten werden. Weitergehende Untersuchungen zeigen eine gegenüber  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  verminderte Reaktivität des Fünfringes.

Seit der Erkenntnis des aromatischen Charakters des  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , wie er erstmalig von R. B. WOODWARD und Mitarbb.<sup>3)</sup> in der Anwendbarkeit von Friedel-Crafts-Reaktionen bewiesen wurde, sind eine Fülle von Substitutionsmöglichkeiten an

<sup>1)</sup> XXII. Mittell.: E. O. FISCHER und K. ÖFELE, Chem. Ber. 91, 2395 [1958].

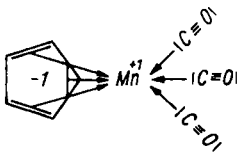
<sup>2)</sup> Erstmals auszugsweise vorgetragen auf der Frühjahrstagung der American Chemical Society am 14. 4. 1958 in San Francisco.

<sup>3)</sup> R. B. WOODWARD, M. ROSENBLUM und M. C. WHITING J. Amer. chem. Soc. 74, 3458 [1952].

dieser Verbindung aufgefunden worden. So seien etwa hier die Mercurierung<sup>4)</sup> und der unter  $N_2$ -Abspaltung verlaufende Angriff von Diazoniumsalzen<sup>4, 5)</sup>, ferner die das aromatische Verhalten des Benzols noch übersteigende Metallierbarkeit mittels Butyl-lithiums<sup>6)</sup> erwähnt. Auch  $Ru(C_5H_5)_2$  und  $Os(C_5H_5)_2$  zeigen abgestuft ein ähnliches Verhalten<sup>7)</sup>. Bei der Friedel-Crafts-Reaktion treten bei diesen mit zunehmendem Atomgewicht des Metalls die Disubstitutionsprodukte zugunsten der Monoverbindungen zurück.

Die bisher damit ausschließlich an Übergangsmetall-Dicyclopentadienylen festgestellte aromatische Reaktivität der Fünfringe und die bei der theoretischen Behandlung des Bindungsproblems des  $Fe(C_5H_5)_2$  nicht einheitlichen Schlußfolgerungen<sup>8)</sup> ließen uns das Problem des Verhaltens des  $C_5H_5$ -Ringes in einer Monocyclopentadienyl-metall-carbonyl-Verbindung aufgreifen. Wir wählten hierzu das vor einigen Jahren von uns erstmals beschriebene gelbe, gut beständige Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl  $C_5H_5Mn(CO)_3$ <sup>9)</sup>.

Bei dieser von uns wiederum als edelgaskonfiguriert aufgefaßten Verbindung, bei welcher wir ein sechsbindiges Mangan(I) mit Kryptonschale im Sinne des bestehenden Strukturbildes annehmen, wird nun auch von einer theoretischen Behandlung des



Bindungsproblems her übereinstimmend eine „18er“-Schale des Metalls, d. h. eine Durchdringungskomplexbildung, gefolgt und die für  $Fe(C_5H_5)_2$  als Alternative vertretene  $d\pi-p\pi$ -Einfachbindung zwischen Metall und Ring eindeutig ausgeschlossen<sup>10)</sup>. Damit bietet sich hier die Möglichkeit, das aromatische Verhalten eines unzweifelhaft

mit all seinen  $\pi$ -Elektronen gebundenen  $C_5H_5$ -Ringes zu prüfen. Dieses Problem scheint uns besonders interessant im Hinblick auf die bereits feststehende aromatische Inaktivität der Benzolringe im  $Cr(C_6H_6)_2$ <sup>11)</sup>. Nehmen wir doch für deren  $\pi$ -Elektronensextett dieselbe dreifache koordinativ-kovalente Bindung zu Übergangsmetallen an.

#### ACYLIERUNGEN MITTELS ALUMINIUMCHLORIDS

Als eine der wichtigsten Reaktionen zur Substitution an aromatischen Systemen hat sich die Friedel-Crafts-Acylierung erwiesen. Sie hat auch in der metallorganischen Chemie des Ferrocens und seiner Homologen seit der WOODWARDSchen Mitteilung<sup>3)</sup> weite Anwendung gefunden. Der Einsatz dieser Methode auf das zu untersuchende  $C_5H_5Mn(CO)_3$  lag uns daher vor allem anderen nahe.

4) A. N. NESSMEJANOW, E. G. PEREWALOWA, R. V. GOLOWNIA und O. A. NESSMEJANOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 97, Nr. 3 [1954]; C. 1955, 2187.

5) G. D. BROADHEAD und P. L. PAUSON, J. chem. Soc. [London] 1954, 367.

6) R. A. BENKESER, D. GOGGIN und G. SCHROLL, J. Amer. chem. Soc. 76, 4025 [1954].

7) M. D. RAUSCH, E. O. FISCHER und H. GRUBERT, Chem. and Ind. 1958, 756.

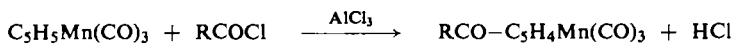
8) Vgl. E. RUCH und E. O. FISCHER, Z. Naturforsch. 7b, 676 [1952], ferner zahlreiche folgende Arbeiten des ersteren; W. MOFFIT, J. Amer. chem. Soc. 76, 3386 [1954].

9) E. O. FISCHER und R. JIRA, Z. Naturforsch. 9b, 618 [1954]; T. S. PIPER, F. A. COTTON und G. WILKINSON, J. inorg. nucl. Chem. 1, 165 [1955].

10) H. C. LONGUET-HIGGINS und L. E. ORGEL, J. chem. Soc. [London] 1956, 1969.

11) E. O. FISCHER und H. P. FRITZ, Z. Naturforsch. 12b, 67 [1957].

Es ist mittels derselben gelungen, den Cyclopentadienylring nach der Gleichung



durch Acylchloride unter  $\text{AlCl}_3$ -Katalyse zu substituieren, wobei in sehr guten Ausbeuten die entsprechenden Ketone entstehen. Als günstigstes Mol.-Verhältnis der Komponenten hat sich

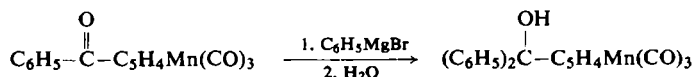


ergeben.

Schwefelkohlenstoff bewährte sich bei den Acylierungen nach dem angegebenen Schema als Lösungsmittel am besten. Vergleichsversuche mit Methylenchlorid zeigten, daß die Reaktion darin mit wesentlich geringerer Ausbeute verläuft. Die relativ geringe Löslichkeit von  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$  beeinflusst im übrigen den Ablauf der Umsetzung hinsichtlich Geschwindigkeit und Ausbeute nicht. Das Verhältnis von 2 Moll.  $\text{AlCl}_3$  zu 1 Mol.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  ist für eine optimale Reaktionsführung erforderlich, da sich im Laufe der Acylierung schwerlösliche tiefrote Keton- $\text{AlCl}_3$ -Komplexe bilden, die 1 Mol.  $\text{AlCl}_3$  dem Reaktionsgeschehen entziehen.

Wir setzten bei unseren Versuchen zunächst Benzoylchlorid im angegebenen Mol.-Verhältnis mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  und  $\text{AlCl}_3$  in siedendem  $\text{CS}_2$  um. Es entstand unter  $\text{HCl}$ -Entwicklung eine tiefrote Lösung, aus der bei schonender Methanolyse und nachfolgender Aufarbeitung hellgrünes Benzoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl als kristallines Rohprodukt in vorzüglicher Ausbeute von über 90% erhalten werden konnte. Seine Reinigung durch Destillation und anschließende Umkristallisation bereitete keine Schwierigkeiten. Es fiel dann in grünen, feinen, völlig licht- und luftbeständigen Nadelchen vom Schmp.  $69-70^\circ$  an. Lösungen in organischen Medien sind demgegenüber oxydationsempfindlich und zersetzen sich langsam unter  $\text{MnO}_2$ -Bildung. Ein Arbeiten unter  $\text{N}_2$  ist daher in jedem Falle bei der Darstellung vorzuziehen.

Das Benzoylderivat wurde mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auch zum entsprechenden 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (tiefrote, massive, würfelförmige Kristalle vom Schmp.  $234-235^\circ$ ) umgesetzt. In einer normalen Grignardierungsreaktion mit Phenylmagnesiumbromid erhielten wir des weiteren daraus gemäß



ein dem Triphenylcarbinol analoges, gut beständiges, gelbes Diphenyl-[cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl]-carbinol.

Der Reaktionsablauf zeigt, daß sich das Benzoylderivat des  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  in seiner Reaktivität völlig analog den üblichen aromatischen Ketonen verhält und demgemäß mit Grignardverbindungen zum Carbinol reagiert. Das Vorliegen eines solchen ist auch aus dem IR-Spektrum zu ersehen. Während Benzoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl zwei starke Absorptionsbanden bei  $1645$  und  $1295 \text{ cm}^{-1}$  besitzt, welche charakteristisch für die CO-Gruppierung in aromatischen Ketonen sind, weist das Carbinol im CO-Gebiet keine Absorption mehr auf. Statt dessen erscheinen

im OH-Bereich mehrere breite Banden, so bei 3450 und 1320  $\text{cm}^{-1}$ . Der beim Ansetzen der Reaktion noch für möglich erachtete Angriff des Phenylanions auf die direkt am Mangan gebundenen CO-Liganden scheint nicht einzutreten.

Die vorzügliche Stabilität des bei 150–170° im Hochvakuum noch unzersetzt destillierbaren Diphenyl-[cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl]-carbinols beweist, daß der Fünfring im  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  selbst sehr große und voluminöse Substituenten zu tragen vermag, ohne daß eine Minderung der Bindefestigkeit zwischen Metall und Ring eintritt.

Überträgt man die beim Benzoylderivat des  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  benützte Darstellungsweise auf die Umsetzung von Acetylchlorid,  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ , so erhält man gleichfalls in vorzüglicher Ausbeute wesentlich lichtempfindlicheres Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl als gelbe Nadelchen vom Schmp. 40–41°. Ein Arbeiten unter Lichtausschluß ist bei der Destillation hier unerläßlich, da andernfalls das sich rötlich verfärbende Produkt nicht mehr kristallisiert. In fester Form kann es unbedenklich am Licht gehandhabt werden.

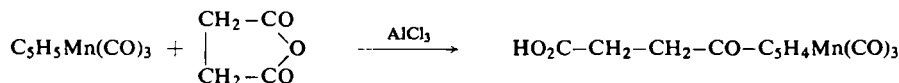
Auch hiervon konnte wieder ein tiefrotes, würfelförmig kristallisierendes 2,4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 227–228° gefaßt werden.

Die von Aromaten wohlbekannte Acylierungsmöglichkeit mit Säureanhydriden ließ sich mittels  $\text{AlCl}_3$  im übrigen gleichfalls auf  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  übertragen. Die Komponenten wurden dabei im Mol.-Verhältnis



zur Reaktion gebracht. Mit Acetanhydrid wurde in  $\text{CS}_2$  erwartungsgemäß in guter Ausbeute wieder das gelbe Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl erhalten.

Auch cyclische Anhydride sind dieser Reaktion zugänglich, als Beispiel verwendeten wir Bernsteinsäureanhydrid. Nach der Gleichung



entstand bei der Umsetzung von Bernsteinsäureanhydrid,  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  im angegebenen Mol.-Verhältnis in  $\text{CS}_2$ /Methylenchlorid-Mischung das [ $\beta$ -Carboxypropionyl]-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl. Die Substanz fällt in gelben Blättchen vom Schmp. 112–114° an, ist in festem Zustand völlig licht- und luftbeständig und löst sich leicht in verdünnter Kalilauge. Die Ausbeute dieser Acylierung liegt bei 85% d. Th.

Versuche, ganz entsprechend auch Phthalsäureanhydrid mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  umzusetzen, blieben hingegen bisher erfolglos.

#### ADDUKTBILDUNG DER

#### ACYL-CYCLOPENTADIENYL-MANGAN-TRICARBONYL-VERBINDUNGEN MIT $\text{AlCl}_3$

Wie schon zuvor erwähnt, bildet  $\text{AlCl}_3$  mit den Acyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl-Verbindungen Komplexe, die während der Acylierungsreaktion aus der  $\text{CS}_2$ -Lösung als tiefrote Kristalle ausfallen. Zur Untersuchung ihrer Zusammensetzung wurden derartige Produkte unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und ver-

suchsweise einer Reinigung durch Hochvakuumsublimation unterworfen. Unter dem Einfluß der Temperatur dissoziieren die Addukte dabei größtenteils in  $\text{AlCl}_3$  und die entsprechenden Ketone. Im Falle des Benzoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl- $\text{AlCl}_3$ -Komplexes konnten z. B. ca. 90% des  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$  in Form seines grünen Destillates zurückgewonnen werden. Der restliche Teil des Adduktes sublimierte bei  $180-200^\circ$  im Hochvakuum, wobei sich eine tiefrote mikrokristalline Schicht am kälteren Teil der Apparatur absetzte. Versuche, diese Substanz zur weiteren Reinigung ein zweites Mal zu sublimieren, führten wegen der damit verbundenen erneuten Verluste infolge wieder auftretender thermischer Dissoziation zu keinem brauchbaren Erfolg. Der durch ErstsUBLIMATION in sehr geringen Mengen gewonnene  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3 \cdot \text{AlCl}_3$ -Komplex ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich und wird an der Luft infolge Feuchtigkeitseinfluß zersetzt. Sein maßanalytisch festgestellter Chloridgehalt von 23.80% entspricht obiger Zusammensetzung.

Die Untersuchungen zu diesem Problem sollen auf die anderen bereits beobachteten  $\text{AlCl}_3$ -Addukte ausgedehnt werden.

#### ZUR FRAGE DES AROMATISCHEN VERHALTENS VON $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$

In der organischen Chemie des  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  sind auch zahlreiche andere z. T. bereits eingangs erwähnte Reaktionen außer der Friedel-Crafts-Acylierung bekannt. So konnte etwa durch Umsetzen von Ferrocen mit Quecksilberacetat in Äther/Methanol die für Aromaten typische Mercurierung an den Ringen erreicht werden<sup>4)</sup>. Unter vergleichbaren Bedingungen war es uns bei eigenen Versuchen bisher nicht möglich, den Fünfring im  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  zu mercurieren. Wir möchten aus diesem Befund folgern, daß im Gegensatz zu  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  die aromatische Reaktionsfähigkeit des Fünfring-systems bei  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  gegenüber Benzol bereits stark abgeschwächt ist.

Auch die Formylierung mit *N*-Methyl-formanilid unter  $\text{POCl}_3$ -Katalyse gelang uns bei  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  nicht. Bei  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  konnte auf diesem Wege der Ferrocen-monoaldehyd erhalten werden<sup>12)</sup>.  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  setzt sich ferner mit Butyl-lithium in Äther/Tetrahydrofuran unter Butanenentwicklung zum Ferrocenyl-lithium-Derivat um, das nach Carboxylierung ein Gemisch von Ferrocen-mono- und -dicarbonsäure liefert<sup>6, 13)</sup>. Das  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  verhält sich bei dieser Metallierungsreaktion unter gleichen Bedingungen völlig anders. Es tritt nach unseren Beobachtungen keine Metallierung am Ring ein. So konnten wir nach Umsetzen der Reaktionsmischung mit  $\text{CO}_2$  und üblicher Aufarbeitung auch keine komplexe Carbonsäure isolieren. Eine Aussage über den Verlauf der Umsetzung ist noch verfrüht. Wir stellten vorerst lediglich fest, daß das Molekül unter anderem zu manganfreien ungesättigten Produkten abgebaut wird.

Der negative Ausgang der obigen Substitutionsversuche unterstreicht unseres Erachtens die Einstufung der Reaktivität des Fünfringes im  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  unterhalb

<sup>12)</sup> M. ROSENBLUM, Chem. and Ind. 1957, 72; G. D. BROADHEAD, J. M. OSGERBY und P. L. PAUSON, ebenda 1957, 209.

<sup>13)</sup> M. RAUSCH, M. VOGEL und H. ROSENBERG, J. chem. Soc. [London] 22, 900 [1957]; D. M. MAYO, P. D. SHAW und M. RAUSCH, Chem. and Ind. 1957, 1388.

derjenigen des Benzols. Wir möchten jedoch gleichwohl aus der glatt und in vorzüglicher Ausbeute ablaufenden Friedel-Crafts-Reaktion auf seinen aromatischen Charakter schließen und damit dem mit allen seinen  $\pi$ -Elektronen an ein Übergangsmetall gebundenen  $C_5H_5$ -Ring eindeutig die Fähigkeit zum Eingehen gewisser aromatischer Substitutionsreaktionen unter Aufrechterhaltung der Komplexbindung zum Metall zuerkennen.

Das charakteristisch andersartige Verhalten des Komplex über seine  $\pi$ -Elektronen gebundenen Sechsrings könnte im Sinne einer Hypothese in der allerdings bisher des experimentellen Beweises ermangelnden Verformung der Ringebene zur Kronenform begründet sein. Nach theoretischen Vorstellungen von E. RUCH steht der Sechsring, nicht aber der Fünfring, in symmetrischem Übereinklang mit der dreifachen Bindung des  $\pi$ -Elektronensextetts. Für ersteren wäre dann eine gewisse „Erstarrung“ dieses Sextetts denkbar, so daß aromatische Substitutionen nicht mehr gelingen.

Unsere Untersuchungen werden fortgesetzt.

Wir danken der WACKER-CHEMIE GmbH, München, für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (K. P.) sowie der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für eine wertvolle Sachbeihilfe.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl*<sup>14)</sup>: 1.9 g (0.01 Mol)  $Mn(C_5H_5)_2$ <sup>14,15)</sup>, denen zur besseren Zerkleinerung einige Glaskugeln beigegeben sind, werden in einem Glaseinsatz im Rotierautoklaven 15 Stdn. mit 200–250 At. CO bei 90–150° behandelt. Man sublimiert aus dem Reaktionsprodukt anschließend bei 60° i. Hochvak. das entstandene gelbe, gut luftbeständige  $C_5H_5Mn(CO)_3$  ab. Schmp. 77°; Ausb. 1.6 g (80% d. Th.).

2. *Benzoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl*: In einem 100-ccm-Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Rührer und  $N_2$ -Ansatz ausgestattet wird, löst man 1 g (0.0049 Mol)  $C_5H_5Mn(CO)_3$  in 50 ccm wasserfreiem Schwefelkohlenstoff, nachdem man aus der Apparatur durch mehrmaliges Evakuieren die Luft durch  $O_2$ -freien Stickstoff verdrängt hat. Anschließend gibt man 850 mg (0.006 Mol) *Benzoylchlorid* und 1.30 g (0.0098 Mol)  $AlCl_3$  zu. Die sich bald tiefrot färbende Lösung wird dann 4 Stdn. bei Rückflußtemperatur unter Rühren gehalten. Nach einiger Zeit scheidet sich der  $AlCl_3$ -Komplex des  $C_6H_5CO-C_5H_4Mn(CO)_3$  als roter krist. Niederschlag ab. Dieses Produkt wird schonend hydrolysiert, indem man unter Kühlung 30 ccm Methanol in die Reaktionsmischung eintropfen läßt, worauf sich zwei klare orangefarbene Schichten bilden. Die untere  $CS_2$ -Phase trennt man ab, während die Methanolschicht mit verd. Salzsäure angesäuert und 3 mal mit  $CS_2$  ausgeschüttelt wird. Die Schwefelkohlenstofflösungen vereinigt man in einem Schlenk-Rohr geeigneter Größe und destilliert das Lösungsmittel ab. Alle letztgenannten Operationen führt man zweckmäßigerweise unter  $N_2$ -Schutz durch, da das entstehende Produkt in Lösung etwas luftempfindlich ist. Der Destillationsrückstand besteht aus einer grünen Kristallmasse. Die Reinigung durch Hochvak.-Destillation erfolgt am besten, indem man das Schlenk-Rohr horizontal in einen elektrisch beheizbaren Ofen bis etwa zur Hälfte einführt, so daß sich das Destillat an den kälteren Teilen der Apparatur ansammeln kann. Die Temperaturkontrolle erfolgt von außen durch ein am Schlenk-Rohr anliegendes Thermometer. Zwischen 100 und 120° i. Hochvak.

<sup>14)</sup> R. JIRA, Dissertat. Techn. Hochschule München 1955.

<sup>15)</sup> G. WILKINSON und F. A. COTTON, J. inorg. nucl. Chem. 2, 95 [1956].

geht eine hellgrüne Flüssigkeit über, die sofort zu derben Kristallen erstarrt. Die Ausb. an diesem Rohprodukt, das für Weiterreaktionen von genügender Reinheit ist, beträgt 1.42 g (93% d. Th.), bez. auf  $C_5H_5Mn(CO)_3$ .

Aus n-Hexan erhält man feine hellgrüne Nadelchen vom Schmp. 69–70°. Die Substanz ist in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich und in festem Zustand licht- und luftbeständig.

$C_{15}H_5MnO_4$  (308.1) Ber. C 58.46 H 2.94 Mn 17.82 Gef. C 58.64 H 3.07 Mn 17.20

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Aus den Komponenten in äthanol. Lösung tiefrote würfelförmige Kristalle vom Schmp. 234–235° (aus Äthanol/Essigester).

$C_{21}H_{13}MnN_4O_7$  (488.3) Ber. C 51.63 H 2.68 Mn 11.25 N 11.47  
Gef. C 51.25 H 2.87 Mn 11.57 N 11.63

### 3. *Acetyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl*

a) *Mit Acetylchlorid*: Man bringt in einer Apparatur, wie unter 2. beschrieben, 1 g (0.0049 Mol)  $C_5H_5Mn(CO)_3$ , 460 mg (0.0059 Mol) *Acetylchlorid* und 1.30 g (0.0098 Mol) wasserfreies  $AlCl_3$  in 50 ccm  $CS_2$  durch 4 stdg. Kochen unter Rückfluß zur Reaktion und arbeitet wie vorher auf. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein zähflüssiger Rückstand, den man i. Hochvak. destilliert. Bei 70–100° geht eine hellgrüne Flüssigkeit über, die zu großen Kristallen erstarrt. Zweckmäßigerweise arbeitet man dabei unter Lichtausschluß. Die Rohausb. beträgt 1.05 g (88% d. Th.), bez. auf  $C_5H_5Mn(CO)_3$ . Das Acetylderivat bildet aus n-Hexan hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 40–41°. Die Substanz ist in  $CS_2$ , Benzol, Äther und Äthanol gut löslich und in fester Form licht- und luftbeständig.

$C_{10}H_7MnO_4$  (246.1) Ber. C 48.80 H 2.86 Mn 20.80 Gef. C 49.01 H 2.97 Mn 20.95

b) *Mit Acetanhydrid*: 500 mg (0.0025 Mol)  $C_5H_5Mn(CO)_3$  und 930 mg (0.0070 Mol)  $AlCl_3$  werden in 40 ccm  $CS_2$  gelöst, dann setzt man 300 mg (0.0030 Mol) *Acetanhydrid* zu. Nach kurzer Zeit setzt Erwärmung ein, und die Lösung färbt sich tiefrot; durch 1 stdg. Kochen unter Rückfluß vervollständigt man die Umsetzung. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung erfolgt in gleicher Weise, wie oben angegeben. Ausb. 430 mg (76% d. Th.). Mischprobe mit dem nach a) gewonnenen Produkt erwies die Identität.

Das wiederum aus äthanol. Lösung erhältliche *2,4-Dinitro-phenylhydrazon* ergibt dunkelrote, massive Kristalle vom Schmp. 227–228° (aus Äthanol/Essigester).

$C_{16}H_{11}MnN_4O_7$  (426.2) Ber. C 45.08 H 2.60 Mn 12.88 N 13.14  
Gef. C 44.94 H 2.71 Mn 12.63 N 13.34

4. [ $\beta$ -*Carboxy-propionyl*]-*cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl*: In einem 100-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer, Tropftrichter und  $N_2$ -Ansatz löst man unter  $N_2$ -Schutz 1 g (0.0049 Mol)  $C_5H_5Mn(CO)_3$  und 1.95 g (0.0147 Mol)  $AlCl_3$  in einer Mischung von 40 ccm  $CS_2$  und 20 ccm Methylchlorid. In der Siedehitze läßt man in mäßiger Geschwindigkeit eine Lösung von 590 mg (0.0059 Mol) *Bernsteinsäureanhydrid* in 30 ccm  $CH_2Cl_2$  unter Rühren in die Reaktionsmischung eintropfen. Diese wird sofort tiefrot, nach einiger Zeit scheidet sich ein dunkelroter Niederschlag aus. Anschließend kocht man noch 3 Stdn. unter Rückfluß. Die Zersetzung erfolgt durch vorsichtiges Zutropfen von 2n HCl; dabei wird zweckmäßig mit Eis gekühlt. Die organische Schicht trennt man ab und zieht die wäbr. Phase mehrfach mit  $CS_2$  aus. Aus den vereinigten, braunen  $CS_2$ -Phasen zieht man das Lösungsmittel i. Vak. ab und destilliert den Rückstand i. Hochvak. Dies kann in der gleichen Weise wie im Falle des  $C_6H_5CO-C_5H_4Mn(CO)_3$  im waagerechten Schlenk-Rohr mit elektrischer Beheizung erfolgen. Bis etwa 80°/Hochvak. geht eine geringe Menge  $C_5H_5Mn(CO)_3$  und *Bernsteinsäureanhydrid* über. Zwischen 180 und 200° Außentemperatur destilliert dann

eine gelbgrüne Flüssigkeit, die zu groben Kristallen erstarrt. Die Ausb. an diesem Rohprodukt beträgt 1.26 g (85 % d. Th.). Aus n-Hexan/Benzol kommen bei langsamer Abkühlung große gelbgrüne, quaderförmige Kristalle vom Schmp. 112–114°. Die Verbindung ist in fester Form licht- und luftbeständig; in Berührung mit der Lösung in organischen Solvenzien färben sich die Kristalle am Licht leicht rötlich, man arbeitet daher beim Umkristallisieren am besten unter Lichtschutz.

$C_{12}H_9MnO_6$  (304.1) Ber. C 47.38 H 2.98 Mn 18.06 Gef. C 47.61 H 3.24 Mn 18.20

5. *Diphenyl-[cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl]-carbinol*: In einem 100-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer, Tropftrichter und  $N_2$ -Ansatz löst man 2 g (0.0065 Mol) *Benzoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl* in 50 ccm wasserfreiem Äther und läßt unter Rühren 13 ccm einer 0.7 m *Phenylmagnesiumbromid*-Lösung (0.0091 Mol) in Äther zutropfen. Die Reaktion ist nur schwach exotherm. Die grüne Reaktionsmischung wird anschließend noch 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann auf Eis und 5 ccm konz. Schwefelsäure gegossen. Die organische Schicht wird abgetrennt und die wäbr. Phase 2mal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherschichten wäscht man bis zur Neutralreaktion mit Wasser und zieht dann das Solvens ab, wobei ein gelber Rückstand hinterbleibt. Dieser wird nun i. Hochvak. destilliert, wozu man wieder die unter 2. beschriebene Vorrichtung benutzen kann. Nachdem zunächst bei 80° eine kleine Menge Biphenyl übergegangen ist, destilliert zwischen 150 und 170° eine gelbe, bald erstarrende Substanz über. Die Ausb. an diesem Produkt beträgt 2.0 g (80 % d. Th.). Das *Carbinol* ist in Äthanol und  $CCl_4$  leicht löslich und kann aus n-Hexan gut umkristallisiert werden. Bei langsamer Abkühlung entstehen gelbe, würfelförmige Kristalle vom Schmp. 124–125°. Die Substanz ist an der Luft unzersetzt haltbar.

$C_{21}H_{15}MnO_4$  (386.3) Ber. C 65.29 H 3.91 Mn 14.22 Gef. C 65.07 H 4.02 Mn 13.83