

Max Herberhold und Chester R. Jablonski

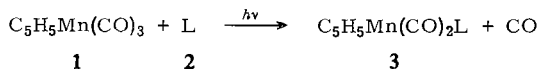
Photoinduzierte Darstellung von π -Komplexen des Typs $C_5H_5Mn(CO)_2L$ mit fünfgliedrigen Cycloolefin-Liganden

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 13. August 1968)

Durch Anlagerung cycloolefinischer Systeme L an das photochemisch erzeugte Komplexfragment $[C_5H_5Mn(CO)_2]$ lassen sich neue π -Olefin-Verbindungen der Zusammensetzung $C_5H_5Mn(CO)_2L$ (3) darstellen. Nach dieser Methode können Inden, Acenaphthylen, Maleinsäureanhydrid, Bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid, Cyclopenten-(1)-on-(3), Vinylencarbonat und 2,3-Dihydro-furan als einzählige π -Olefinliganden an das Zentralmetall Mangan koordiniert werden. Die koordinative Bindung des Cycloolefins L läßt sich an Hand der 1H -NMR-, der IR- und der Massenspektren nachweisen.

Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl $C_5H_5Mn(CO)_3$ (1) setzt sich unter UV-Bestrahlung in Lösung mit zahlreichen Liganden L (2) um, wobei unter Substitution einer CO-Gruppe neue Koordinationsverbindungen des Typs $C_5H_5Mn(CO)_2L$ (3) entstehen¹⁾:



Auf diese Weise lassen sich auch π -Donatoren wie Äthylen^{3,5)} oder Butadien-(1.3)⁶⁾ als einzählige Liganden koordinativ an das Zentralmetall Mangan binden. Die photoinduzierte Substitution verläuft besonders glatt, wenn die olefinische Doppelbindung des π -Liganden durch Konjugation mit einer elektronenziehenden Gruppe (z. B. Acrylnitril⁶⁾, Maleinsäureanhydrid⁷⁾, Inden) oder durch Ringspannung „aktiviert“ ist. So geht das spannungsfreie Cyclohexen offenbar keine Komplexbildung mit dem photochemisch erzeugten Fragment $[C_5H_5Mn(CO)_2]$ (4) ein, während Cyclopenten und die Olefine mit Bicyclo[2.2.1]heptan-Gerüst rasch reagieren^{3,8)}.

¹⁾ Literaturhinweise auf $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Komplexe finden sich in l. c.²⁾ und ³⁾, eine neuere Zusammenfassung wird in l. c.⁴⁾ gegeben.

²⁾ W. Strohmeier, *Angew. Chem.* **76**, 873 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 730 (1964).

³⁾ E. O. Fischer und M. Herberhold, *Essays in Coordination Chemistry, Exper. Suppl. IX*, S. 259–305, Birkhäuser Verlag, Basel 1964.

⁴⁾ J. Müller und M. Herberhold, *J. organomet. Chem.* **13**, 399 (1968).

⁵⁾ H. P. Kögler und E. O. Fischer, *Z. Naturforsch.* **15b**, 676 (1960).

⁶⁾ M. L. Ziegler und R. K. Sheline, *Inorg. Chem.* **4**, 1230 (1965).

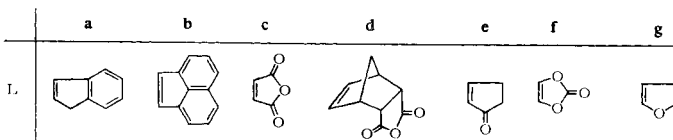
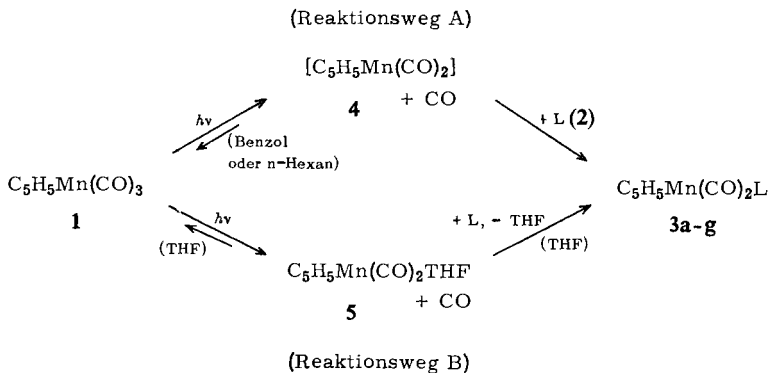
⁷⁾ M. Herberhold und C. Jablonski, *J. organomet. Chem.* **14**, 457 (1969).

⁸⁾ R. J. Angelici und W. Loewen, *Inorg. Chem.* **6**, 682 (1967).

Wir überprüften einige charakteristische fünfgliedrige Cycloalkene auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Metall- π -Komplexen, um einen Vergleich der Donator-Akzeptor-Eigenschaften von cyclischen Olefinliganden im System $C_5H_5Mn(CO)_2L$ zu ermöglichen⁹⁾. Aus früheren Untersuchungen waren bereits die $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Verbindungen (**3**) des Cyclopentens³⁾ und einiger gespannter Olefine mit Bicyclo[2.2.1]-heptan-Struktur bekannt (L = Norbornen^{3,8)}, Norbornadien³⁾, 3a.4.7.7a-Tetrahydro-4.7-methano-inden (Dicyclopentadien)³⁾, 2.3.3a.4.7.7a-Hexahydro-4.7-methano-inden³⁾ und Bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid⁸⁾). Wir haben nun analoge Komplexe des Typs **3** dargestellt, in denen die Doppelbindung des Cycloolefins in Konjugation zu einem aromatischen Sechsering (L = Inden (**2a**) und Acenaphthylen (**2b**)) oder zu einer Carbonylgruppe (L = Maleinsäureanhydrid (**2c**), Cyclopenten-(1)-on-(3) (**2e**) und Vinylencarbonat (**2f**)) steht. Als weiteres Beispiel für einen O-haltigen Heterocyclus wurde der Enoläther 2.3-Dihydro-furan (**2g**) in die Untersuchung einbezogen.

A. Darstellung der Verbindungen

Die Darstellung der Komplexe $C_5H_5Mn(CO)_2L$ (**3**) erfolgt in allen Fällen durch Addition des aktivierten Olefins an das koordinativ ungesättigte Fragment $[C_5H_5Mn(CO)_2]$ (**4**), das als kurzlebige Zwischenstufe bei der UV-Bestrahlung von $C_5H_5Mn(CO)_3$ (**1**) in Lösung entsteht. Die Umsetzung läßt sich in zwei Varianten durchführen:



Bei der direkten Methode (Reaktionsweg A) wird eine Lösung von **1** in Benzol oder n-Hexan in Gegenwart des Olefins belichtet. Nach den Untersuchungen von *Stroh-*

⁹⁾ M. Herberhold und C. R. Jablonski, Chem. Ber. **102**, 778 (1969), nachstehend.

meier und Mitarbb.^{2,10,11)} über den Mechanismus der photochemischen CO-Substitution in $C_5H_5Mn(CO)_3$ (**1**) zerfällt das angeregte Molekül $C_5H_5Mn(CO)_3^*$ sofort unter Abspaltung eines CO-Liganden zum Bruchstück **4**, in dessen Koordinationslücke der π -Donator eintreten kann. Das photochemisch abgespaltene CO läßt sich besonders rasch aus der Lösung austreiben und so der Rekombination mit dem Fragment **4** entziehen, wenn die bestrahlte Lösung gleichzeitig unter Rückfluß siedet. Diese direkte Methode (A) ist jedoch unvorteilhaft, wenn das Olefin L selbst einen beträchtlichen Teil des eingestrahlten Lichts absorbiert und somit zu Nebenreaktionen Anlaß gibt, oder wenn das gebildete Derivat $C_5H_5Mn(CO)_2L$ (**3**) gegen Licht nicht beständig ist. — Bei der indirekten Methode (Reaktionsweg B) wird **1** zunächst allein in dem Donorlösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) belichtet; dabei stabilisiert sich das photochemisch erzeugte Fragment $[C_5H_5Mn(CO)_2]$ unter Bildung des roten Komplexes $C_5H_5Mn(CO)_2THF$ (**5**), der unterhalb 0° auch im festen Zustand isoliert werden kann³⁾. Die rote THF-Lösung wird anschließend mit überschüssigem Olefin versetzt, welches den schwachen Donator THF aus dem Komplex verdrängt (vgl. l. c.^{2,12)}). Aus kinetischen Untersuchungen am System $C_5H_5Mn(CO)_2olefin/Triphenylphosphin$ ist bekannt, daß derartige Verdrängungen eines Liganden nach S_N1 verlaufen und daß die Bildung des koordinativ ungesättigten Zwischenkomplexes **4** als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Substitutionsreaktion anzusehen ist⁸⁾. Die indirekte Methode über den THF-Komplex **5** verläuft übersichtlicher als die direkte Bestrahlung und ergibt daher häufig bessere Ausbeuten.

B. Charakterisierung und spektroskopische Untersuchung der Komplexe

Die Koordinationsverbindungen $C_5H_5Mn(CO)_2L$ (**3**) der fünfgliedrigen Cycloolefine sind gelbe, luftstabile, kristalline Substanzen; nur der Acenaphthylenkomplex **3b** ist orange. Wie die empirische Edelgasregel erwarten läßt, handelt es sich in allen Fällen um monomere, diamagnetische Verbindungen. Die Komplexe der reinen Kohlenwasserstoffe sind in allen organischen Solvenzien gut löslich, die Verbindungen der Olefine mit Anhydridstruktur **3c** und **3d** lösen sich in unpolaren Lösungsmitteln wie n-Hexan, CCl_4 , CS_2 praktisch nicht und sind in Benzol nur mäßig löslich. Die Flüchtigkeit im Hochvakuum wird durch die Struktur und das Mol.-Gewicht des Olefinliganden bestimmt. — Bei der thermischen Zersetzung der Komplexe **3** wird primär der Ligand L abgespalten, als stabilstes Produkt entsteht daneben $C_5H_5Mn(CO)_3$.

Im IR-Spektrum der $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Verbindungen **3a–g** treten jeweils zwei starke $C\equiv O$ -Valenzabsorptionen etwa gleicher Intensität auf, die in benzolischer Lösung im Bereich von 1890–2020/cm liegen⁹⁾ und für zwei endständige Metallcarbonyl-Gruppen in *cis*-Stellung (lokale Symmetrie C_{2v}) charakteristisch sind. Im KBr-Spektrum lassen sich in allen Fällen die Schwingungen des symmetrisierten, π -gebundenen Cyclopentadienylringes erkennen, insbesondere die $C-C$ -Valenzabsorption bei $1426 \pm 6/cm$ und die $\gamma C-H$ -Deformation der Ringwasserstoffe aus

¹⁰⁾ W. Strohmeier und D. von Hobe, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] **34**, 393 (1962).

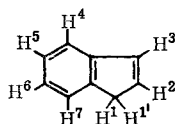
¹¹⁾ W. Strohmeier, D. von Hobe, G. Schönauer und H. Laporte, Z. Naturforsch. **17b**, 502 (1964).

¹²⁾ J. F. Guttenberger und W. Strohmeier, Chem. Ber. **100**, 2807 (1967).

der Ringebene im Bereich 820–870/cm. Insgesamt zeigen die Schwingungsspektren jedoch wegen der bandenreichen olefinischen Liganden und der niedrigen Symmetrie des Gesamtkomplexes außerordentlich viele IR-aktive Absorptionen. Es war nur in wenigen Fällen möglich, die $C\equiv C$ -Valenzschwingung der koordinativ gebundenen $C\equiv C$ -Doppelbindung im Olefinliganden zu identifizieren, die durch die Komplexbildung um 100–150/cm zu niedrigeren Frequenzen verschoben sein sollte (vgl. l. c.³⁾).

Die 1H -NMR-Spektren der Verbindungen **3a–g** in Aceton- d_6 zeigen stets ein scharfes Singulett der relativen Intensität 5, das den 5 gleichberechtigten Ringprotonen am aromatischen Cyclopentadienyling zuzuordnen ist. Die Lage des C_5H_5 -Signals im Bereich τ 4.7–5.5 variiert etwas mit den Donator-Akzeptor-Eigenschaften des olefinischen Liganden L^9 . Die Absorption der olefinischen Protonen im Liganden L wird durch die Komplexbildung im allgemeinen um $\sim \tau$ 1.5–3 nach höheren Feldern verschoben⁹⁾.

Der Kohlenwasserstoff Inden (**2a**) ist als Ligand in Übergangsmetallkomplexen wohlbekannt, fast immer handelt es sich jedoch um π -Aromatenkomplexe mit π -gebundenem Indenylanion oder π -gebundenem Sechsring. Nur von Platin(II) wurden Verbindungen beschrieben, in denen Inden als π -gebundenes Monoolefin auftritt ($[C_9H_8PtCl_2]_2$, $K[C_9H_8PtCl_3]$)¹³. $C_5H_5Mn(CO)_2C_9H_8$ (**3a**) ist ein weiteres Beispiel für diesen Komplexotyp. Obwohl **3a** in festem Zustand luftstabil ist, zersetzt sich die benzolische Lösung unter Stickstoff langsam, wobei Inden abgespalten wird. Zur Reinigung kann **3a** jedoch aus Inden/n-Hexan umkristallisiert werden. — Im 1H -NMR-Spektrum von **3a** liegt das Signal der 5 Cyclopentadienyl-Ringprotonen bei τ 5.30; die Absorptionen der olefinischen Protonen des Indens (H^2 τ \sim 3.10, H^3 \sim 3.50) werden bei der Komplexbildung nach τ \sim 4.85 und τ \sim 5.41 verschoben.



Die Abschirmung der Methylenprotonen H^1 und $H^{1'}$ ändert sich bei der Bindung des Indens an das Metall nur wenig; die geringe Verschiebung von τ 6.62 in **2a** nach 6.49 in **3a** weist jedoch darauf hin, daß der Fünfring des Indens bei der Komplexbildung an Elektronen verarmt. Die den 4 aromatischen Protonen H^4 – H^7 des Indens entsprechende Signalgruppe wird im Komplex **3a** bei τ 2.2–3.1 beobachtet.

Auch von Acenaphthylen $C_{12}H_8$ (**2b**) sind bisher nur vereinzelt Monoolefin- π -Komplexe erwähnt worden, etwa $C_{12}H_8Fe(CO)_4$ ^{14,15)} oder $[P(C_6H_5)_3]_2PtC_{12}H_8$ ¹⁶⁾. Wegen der Eigenabsorption des gelben Acenaphthylens bildet sich die orangefarbene

¹³⁾ J. S. Anderson, J. chem. Soc. [London] **1936**, 1042.

¹⁴⁾ G. F. Emerson, L. Watts und R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. **87**, 131 (1965).

¹⁵⁾ R. L. Collins und R. Pettit, J. chem. Physics **39**, 3433 (1963).

¹⁶⁾ J. Chatt, B. L. Shaw und A. A. Williams, J. chem. Soc. [London] **1962**, 3269.

Verbindung $C_5H_5Mn(CO)_2C_{12}H_8$ (**3b**) bei der direkten Bestrahlung einer Lösung von **1** und **2b** nur zögernd, die indirekte Umsetzung von $C_5H_5Mn(CO)_2THF$ (**5**) mit **2b** ergibt jedoch brauchbare Ausbeuten. Das 1H -NMR-Spektrum von **3b** zeigt neben der Signalgruppe für die 6 aromatischen Protonen des Acenaphthylenliganden ($\tau \sim 2.18-3.00$, Zentrum bei 2.59) zwei scharfe Singulets der relativen Intensität 2 : 5 bei τ 4.61 und 5.20, die den beiden olefinischen Protonen des Liganden bzw. den 5 Ringprotonen des C_5H_5 -Ringes zuzuordnen sind.

Maleinsäureanhydrid (**2c**) ist als aktiviertes Monoolefin mit starkem Elektronenakzeptorvermögen in verschiedenen Übergangsmetallkomplexen des Chroms⁷⁾, Molybdäns und Wolframs¹⁷⁾, des Eisens¹⁸⁻²¹⁾, des Iridiums²²⁾, des Nickels^{18,23)} und Palladiums^{24,25)} beschrieben worden. Auch der Komplex $C_5H_5Mn(CO)_2C_4H_2O_3$ (**3c**) läßt sich ohne Schwierigkeiten darstellen und ist gegen Luft oder thermische Beanspruchung recht beständig (Zers. $>186^\circ$). Bei der direkten UV-Bestrahlung einer Lösung von **1** und **2c** in Benzol oder Toluol entsteht als Nebenprodukt Bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (**2d**), das Diels-Alder-Addukt aus Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid. Es ist noch nicht geklärt, ob es sich hierbei um eine intramolekulare Zersetzung des Komplexes **3c** handelt und inwieweit eine photochemische Aktivierung für die Bildung von **2d** eine Rolle spielt. — Im 1H -NMR-Spektrum von **3c** treten 2 Singulets im Intensitätsverhältnis 5 : 2 auf, die den 5 Protonen des symmetrisierten Cyclopentadienylringes (τ 4.78) und den beiden olefinischen Protonen des Liganden (τ 5.59) entsprechen. Durch die Komplexbildung nimmt die Abschirmung der olefinischen Protonen des Maleinsäureanhydrids (τ 2.67 in **2c**) stark zu. Aus der chemischen Verschiebung des C_5H_5 -Signals im 1H -NMR-Spektrum und aus der Lage der $C=O$ -Valenzschwingungen im IR-Spektrum von **3c** ergibt sich, daß Maleinsäureanhydrid ein wirksamerer Elektronenakzeptorligand ist als Kohlenmonoxid^{7,9)}.

Auch das Diels-Alder-Addukt **2d** läßt sich erwartungsgemäß über die gespannte Bicyclohepten-Doppelbindung an das koordinativ ungesättigte Fragment $[C_5H_5Mn(CO)_2]$ (**4**) anlagern. Der Komplex **3d**, der auch von *Angelici* und *Loewen* dargestellt wurde⁸⁾, zeigt im IR-Spektrum (KBr) eine Bande bei 1468/cm, die als Valenzschwingung der koordinativ gebundenen $C=C$ -Doppelbindung angesprochen werden kann. Aus dem 1H -NMR-Spektrum läßt sich eine Struktur ableiten, bei der das Zentralmetall Mangan in der *exo*-Stellung des Bicyclo[2.2.1]hepten-Gerüsts und in unmittel-

17) H. D. Murdoch, R. Henzi und F. Calderazzo, J. organomet. Chem. **7**, 441 (1967).

18) E. Weiss, K. Stark, J. E. Lancaster und H. D. Murdoch, Helv. chim. Acta **46**, 288 (1963).

19) G. O. Schenck, E. Koerner von Gustorf und M.-J. Jun, Tetrahedron Letters [London] **23**, 1059 (1962).

20) E. Koerner von Gustorf, M.-J. Jun und G. O. Schenck, Z. Naturforsch. **18b**, 767 (1963).

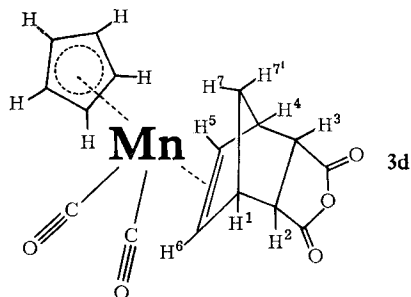
21) E. Koerner von Gustorf, M.-J. Jun, H. Köller und G. O. Schenck, Industrial Uses of large Radiation Sources, Bd. II, S. 73–85, International Atomic Energy Agency, Wien 1963.

22) J. P. Collman und J. W. Kang, J. Amer. chem. Soc. **89**, 844 (1967).

23) E. Weiss und K. Stark, Z. Naturforsch. **20b**, 490 (1965).

24) P. Fitton und J. E. McKeon, Chem. Commun. **1968**, 4.

25) S. Takahashi, T. Shibano und N. Hagihara, Tetrahedron Letters [London] **26**, 2451 (1967).



barer Nachbarschaft zur Methylenbrücke sitzt. Eine analoge Struktur wurde erstmals für den Norbornadienkomplex $C_5H_5Mn(CO)_2C_7H_8$ aus Kernresonanzmessungen abgeleitet²⁶⁾ und später an Hand einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt²⁷⁾.

Charakteristisch für diese Anordnung des Metallatoms in **3d** ist die Tatsache, daß die Signale der Protonen an der Methylenbrücke gegenüber dem freien Liganden **2d** (τ 8.32) zu höheren Feldern verschoben werden und im Komplex unterschiedlich starke Abschirmung erfahren ($H^7 = \tau$ 9.92, $H^{7'} = \tau$ 9.17, Dubletts mit $J_{7,7'} \sim 10.5$ Hz). Die übrigen 6 Protonen des Liganden **2d** ergeben zwei Signale der relativen Intensität 4 : 2 bei τ 6.36 und 6.92. Ein Vergleich mit den analogen $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Komplexen des Norbornadiens, Norbornens und Dicyclopentadiens zeigt, daß die Absorption bei τ 6.92 den Brückenkopfprotonen H^1 und H^4 entsprechen sollte, die im freien Liganden bei 6.55 liegt. Das Signal bei τ 6.36 ist dann als Überlagerung der Absorptionen von H^2 , H^3 und H^5 , H^6 aufzufassen; entsprechend ihrer relativen Entfernung vom Zentralmetall werden die Signale der olefinischen Protonen H^5 und H^6 bei der Komplexbildung beträchtlich, die der Brückenkopfprotonen H^2 und H^3 nur geringfügig zu höheren Feldern verschoben ($\Delta\tau = 2.67$ bzw. 0.14). Nach dieser Deutung des 1H -NMR-Spektrums von **3d**, die in einigen Punkten von der ursprünglichen Zuordnung⁸⁾ abweicht, erfahren alle bisher untersuchten Bicyclo[2.2.1]hepten-Derivate bei der Koordination an $[C_5H_5Mn(CO)_2]$ eine gleichartige Verschiebung ihrer olefinischen Protonensignale um τ 2.3–2.7⁹⁾. Das scharfe Singulett der Cyclopentadienylprotonen wird im Komplex **3d** bei τ 5.22 beobachtet.

Der Komplex **3e** des Cyclopenten-(1)-ons-(3) (**2e**) konnte nur in geringer Menge erhalten werden. Das charakteristische 1H -NMR-Singulett der 5 aromatischen Cyclopentadienylprotonen (τ 5.14) und die beiden gleich intensiven $C\equiv O$ -Valenzschwingungen im IR-Spektrum (1973 und 1914/cm in Benzol) lassen jedoch keinen Zweifel, daß sich der Komplex **3e** gut in die Reihe der $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Verbindungen fünfgliedriger Cycloolefine einordnet (vgl. l. c.⁹⁾). Das Massenspektrum zeigt das bekannte Zerfallsschema⁴⁾ derartiger Komplexe mit einer simultanen Abspaltung der beiden CO-Liganden. Neben dem Molekülion $C_5H_5Mn(CO)_2C_5H_6O^+$ 258 (relative Intensität $I_r < 1$) werden $C_5H_5MnC_5H_6O^+$ 202 ($I_r = 48$), $C_5H_5Mn^+$ 120 ($I_r = 100$) und Mn^+ 55 ($I_r = 59$) als charakteristische Fragmente beobachtet.

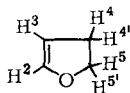
²⁶⁾ H. P. Fritz und H. J. Keller, Chem. Ber. **96**, 1676 (1963).

²⁷⁾ B. Granoff und R. A. Jakobson, Inorg. Chem. **7**, 2328 (1968).

Koordinationsverbindungen des Vinylencarbonats (**2f**) sind bisher nicht beschrieben worden. Bei der photochemischen Umsetzung von $Fe(CO)_5$ mit **2f** (Toluol, -10°) ließ sich die Bildung eines Komplexes der Zusammensetzung $LFe(CO)_4$ ($L = \mathbf{2f}$) im IR-Spektrum nachweisen, jedoch trat oberhalb Raumtemperatur Zersetzung zu $Fe_3(CO)_{12}$ auf²⁸⁾. Demgegenüber führt die Addition von Vinylencarbonat (**2f**) an das koordinativ ungesättigte Fragment **4** zu einem luftbeständigen, bis oberhalb 100° stabilen Komplex $C_5H_5Mn(CO)_2C_3H_2O_3$ (**3f**). Im IR-Spektrum von **3f** (in KBr) wird neben den beiden sehr starken $\nu C=O$ -Banden (1798 und 1911/cm) eine ebenfalls sehr intensive Absorption bei 1782/cm (mit einer Seitenbande bei 1830) beobachtet, die der Estercarbonylgruppe des Liganden zuzuordnen ist. Für das freie Olefin **2f** wird diese $C=O$ -Valenzschwingung bei der erstaunlich hohen Frequenz von 1867 (Dampf) bzw. 1831/cm (Flüssigkeit) angegeben²⁹⁾. Eine Bande geringer Intensität bei 1539/cm könnte der $C=C$ -Valenzschwingung der koordinativ gebundenen olefinischen Doppelbindung entsprechen, die im Ramanspektrum des freien Olefins **2f** bei 1627/cm auftritt²⁹⁾. — Das 1H -NMR-Spektrum von **3f** zeigt zwei Singulets der relativen Intensität 2 : 5 bei τ 2.78 und 5.09. Es fällt auf, daß die durch die Komplexbildung bedingte Verschiebung des olefinischen Signals von Vinylencarbonat (**2f**) (τ 2.43) mit $\Delta\tau = 0.35$ außergewöhnlich klein ist (vgl. l. c.⁹⁾).

Auch die Koordinationsverbindung **3g** des cyclischen Enoläthers 2.3-Dihydrofuran (**2g**) stellt offenbar das erste Beispiel für einen π -Komplex dieses Olefins dar. **2g** vereinigt zwei koordinative Zentren innerhalb des Moleküls; die Bindung an das Metall kann grundsätzlich sowohl über den Äthersauerstoff (analog THF) wie auch über die olefinische Doppelbindung (analog Cyclopenten) erfolgen. 2.3-Dihydrofuran (**2g**) verdrängt jedoch das koordinativ gebundene THF in $C_5H_5Mn(CO)_2THF$ (**5**) innerhalb weniger Minuten aus dem Komplex, wobei sich die THF-Lösung gelb färbt; die $C=C$ -Doppelbindung wird also als Ligandensystem dem Äthersauerstoff vorgezogen. Dies unterstreicht die Bedeutung der π -Rückbindung vom Mangan zum Liganden L, die bei aliphatischen Äthern aus energetischen Gründen keine Rolle spielen kann.

Im 1H -NMR-Spektrum von **3g** lassen sich neben dem C_5H_5 -Singulett (τ 5.40) drei Absorptionsbereiche der relativen Intensität $I_r = 1, 2$ und 3 unterscheiden. Das bei τ 2.90 ($I_r = 1$) liegende Signal kann eindeutig dem olefinischen Proton H^2



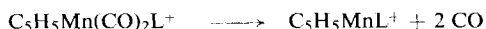
zugeordnet werden; die Absorption ist gegenüber dem freien Liganden **2g** um $\Delta\tau = 0.78$ zu niedrigeren Feldern verschoben. Auch im kationischen Enolkomplex $[C_5H_5Fe(CO)_2CH_2=CH(OH)]^+$ wird das der Hydroxygruppe benachbarte olefinische

²⁸⁾ Das System $Fe(CO)_5$ /Vinylencarbonat wird zur Zeit am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, bearbeitet. Wir danken Herrn Dr. E. Koerner von Gustorf vielfach für die Mitteilung seiner Ergebnisse und für die Überlassung von Vinylencarbonat.

²⁹⁾ K. L. Dorris, J. E. Boggs, A. Danti und L. L. Altpeter, J. chem. Physics **46**, 1191 (1967).

Proton bei sehr niedrigem Feld (τ 1.83 in flüssigem Schwefeldioxid) beobachtet³⁰. Das ¹H-NMR-Spektrum des koordinativ gebundenen 2.3-Dihydro-furans wird gegenüber dem des freien Liganden **2g** (vgl. l. c.³¹) wesentlich komplizierter, weil die in **2g** vorliegende Äquivalenz der beiden Methylenprotonen H⁵ und H^{5'} durch die unterschiedlichen Abstände zum Zentralmetall aufgehoben wird; dasselbe gilt für die Methylenprotonen in der Allylstellung, H⁴ und H^{4'}. Im Komplex **3g** dürfte die Absorption der Allylprotonen H⁴ und H^{4'} im Bereich des Multipletts bei τ 6.9–7.9 ($I_r = 3$) zu suchen sein. Das olefinische Proton H³ kann versuchsweise in die Signalgruppe bei τ 6.0–6.6 ($I_r = 2$) eingeordnet werden.

Während alle bisher untersuchten Komplexe des Typs C₅H₅Mn(CO)₂L (L = Olefin) im Massenspektrometer unter gleichzeitiger Abspaltung beider CO-Gruppen fragmentieren⁴), läßt sich im Falle **3g** auch das Bruchstück C₅H₅Mn(CO)L⁺ ($I_r = 1.7$) beobachten, und der sonst charakteristische metastabile Peak für den Übergang



fehlt. Unter den übrigen Fragmenten seien das Molekülion C₅H₅Mn(CO)₂L⁺ 246 ($I_r = 7.5$), C₅H₅MnL⁺ 190 ($I_r = 32$), C₅H₅Mn⁺ 120 ($I_r = 100$) und Mn⁺ 55 ($I_r = 64$) erwähnt. Offenbar kann das Ion C₅H₅MnL⁺ auch unter Abspaltung von Cyclopentadien C₅H₆ zerfallen, wie sich aus dem Peak MnC₄H₅O⁺ 124 ($I_r = 3.3$) und dem zum Übergang



gehörenden metastabilen Peak bei 80.9 entnehmen läßt.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. E. O. Fischer, sind wir für sein stetes Interesse und für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet. Wir danken ferner Herrn Dr. J. Müller für die Untersuchung der Massenspektren, Herrn Dr. C. G. Kreiter für zahlreiche Diskussionen sowie der Fulbright-Kommission für ein Stipendium zum Studienaufenthalt in Deutschland an C. R. J.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff ausgeführt, die Lösungsmittel waren absolut und N₂-gesättigt. Silicagel wurde 6 Stdn. bei 150° i. Hochvak. ausgeheizt und dann in N₂-Atmosphäre langsam abgekühlt. Für die UV-Bestrahlungen wurden Geräte aus Jenaer Glas oder Duran verwendet.

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 21 an KBr-Preßlingen gemessen; für die $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ -Lösungsspektren (in Benzol) wurde LiF-Optik verwendet, zur Eichung diente die atmosphärische Wasserdampfbande bei 1869.4/cm. Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit dem Varian A 60 gegen TMS als internen Standard aufgenommen; alle Spektren wurden mittels ext. TMS/ext. CHCl₃ (= 436 Hz) geeicht. Die Meßlösungen enthielten jeweils 0.1 mMol der untersuchten Verbindung in 0.3 ccm Aceton-d₆, bei geringerer Löslichkeit wurden gesättigte Lösungen verwendet. — Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Atlas-CH4-Massenspektrometer mit der Ionenquelle TO4 (vgl. l. c.⁴).

³⁰ J. K. P. Ariyaratne und M. L. H. Green, J. chem. Soc. [London] **1964**, 1.

³¹ P. K. Korver, P. J. van der Haak, H. Steinberg und Th. J. de Boer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **84**, 129 (1965).

1.) *Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-inden* (**3a**): 1020 mg (5 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ (**1**) und 11.6 ccm (~ 100 mMol) dest. *Inden* wurden in 200 ccm Benzol/n-Hexan (1 : 3) bei Raumtemperatur mit einer wassergekühlten Quecksilberdampflampe (Hanovia S-200 W) belichtet. Jedesmal wenn nach einigen Stdn. Zersetzungprodukte in der Lösung zu beobachten waren, wurde die Bestrahlung unterbrochen, und das Reaktionsgemisch über eine mit Filterflocken bedeckte G3-Fritte filtriert. Nach insgesamt 15 Stdn. Belichtung wurde die orangefarbene, klare Lösung an der Wasserstrahlpumpe eingengt und dann i. Hochvak. ($\sim 10^{-2}$ Torr) so lange (8 Stdn.) getrocknet, bis der Rückstand fest geworden war. Das unveränderte **1** ließ sich i. Hochvak. bei $40-60^\circ$ absublimieren, $10-20\%$ **1** konnten zurückgewonnen werden. Das Rohprodukt **3a** (830 mg, 57% Ausb.) wurde in Inden/n-Hexan (1 : 2) gelöst, filtriert und nach Zugabe weiteren n-Hexans bei -50° wieder aus der Lösung ausgefällt. Der gelbe Komplex **3a** sublimiert sehr langsam bei $65-75^\circ/\sim 10^{-2}$ Torr, die Hauptmenge zersetzt sich jedoch im Rückstand. Die sublimierte Probe von **3a** zersetzte sich im geschlossenen Röhrchen unter N_2 bei $\sim 110^\circ$ unter Braunfärbung.

$MnC_{16}H_{13}O_2$ (292.2) Ber. Mn 18.80 C 65.77 H 4.48 Gef. Mn 18.89 C 65.71 H 4.63

2.) *Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-acenaphthylen* (**3b**): 612 mg (3 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ (**1**) wurden bei Raumtemperatur in 100 ccm THF mit der gekühlten UV-Lampe (Hanovia S-200 W) bestrahlt, bis die CO-Entwicklung völlig beendet war (~ 7 Stdn.). Die klare, tiefrote Lösung wurde dann mit 2283 mg (15 mMol) *Acenaphthylen* (**2b**) versetzt und weitere 2 Stdn. gerührt; dabei hellte sich die Lösung auf und wurde allmählich orangebraun. Nach Abziehen des Solvens blieb ein braunes Gemisch zurück, aus dem sich i. Hochvak. bei $40-60^\circ$ die nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen **1** und **2b** absublimieren ließen. Das Rohprodukt **3b** (356 mg, 35% Ausb.) wurde über Silicagel chromatographiert, zur Elution diente Benzol/n-Hexan (1 : 1). Der orangefarbene, luftstabile Komplex **3b** läßt sich bei $80-85^\circ$ i. Hochvak. sublimieren, jedoch tritt im Rückstand starke Zersetzung auf. Im geschlossenen Röhrchen unter N_2 zersetzt sich **3b** bei $139-140^\circ$ unter teilweisem Schmelzen, wobei der Ligand **2b** absublimiert.

$MnC_{19}H_{13}O_2$ (328.3) Ber. Mn 16.74 C 69.52 H 3.99 Gef. Mn 16.76 C 69.33 H 4.03

3.) *Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-maleinsäureanhydrid* (**3c**)

a) 612 mg (3 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ (**1**) und 588 mg (6 mMol) *Maleinsäureanhydrid* (**2c**) wurden mit einer ungekühlten UV-Lampe (Q 81, Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau) in 60 ccm siedendem Benzol bestrahlt. Nach 6 Stdn. wurde die Lösung heiß über eine mit Filterflocken bedeckte G3-Fritte abgesaugt, und der im wesentlichen aus Zersetzungsprodukten bestehende Rückstand portionsweise mit 50 ccm heißem Benzol ausgewaschen. Das gelbe Filtrat wurde zur Trockne gebracht, und der Rückstand i. Hochvak. bei $30-40^\circ$ von den Ausgangsverbindungen **1** (30% zurückgewonnen) und **2c** befreit. Bei Steigerung der Badtemperatur auf $50-80^\circ$ sublimierten 60 mg farblose Kristalle, die sich nach C,H-Analyse, IR-, 1H -NMR- und Massenspektrum als *Bicyclo[2.2.1]-hepten-(5)-dicarbonsäure-(2,3)-anhydrid* (**2d**) erwiesen; der Misch-Schmp. ($160-164^\circ$) mit einer nach Diels-Alder aus Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid dargestellten Probe zeigte keine Depression.

Der gelbe Sublimationsrückstand **3c** (35 mg, 4.3% Ausb.) wurde aus Benzol/n-Hexan umkristallisiert. Der Komplex **3c** sublimiert bei $100-120^\circ/\sim 10^{-2}$ Torr; im N_2 -gefüllten, geschlossenen Röhrchen zersetzt er sich oberhalb 186° langsam unter Braunfärbung.

b) 612 mg (3 mMol) $C_5H_5Mn(CO)_3$ (**1**) wurden in 70 ccm THF 8 Stdn. lang mit der gekühlten UV-Lampe (Hanovia S-200 W) bestrahlt, wobei sich 63 ccm CO abspalten ließen.

Nach Zugabe von 1.47 g (15 mMol) *Maleinsäureanhydrid* (**2c**) wurde die Lösung 2 Stdn. bei 40° gerührt, dann filtriert und zur Trockne gebracht. Aus dem Rückstand ließen sich i. Hochvak. bei 40–60° die unveränderten Ausgangsverbindungen **1** und **2c** absublimieren. Nach Umkristallisation aus Benzol wurden 167 mg (20.3% Ausb.) **3c** erhalten.

MnC₁₁H₇O₅ (274.1) Ber. Mn 20.04 C 48.20 H 2.57

Gef. Mn 20.11 C 47.99 H 2.74 Mol.-Gew. 274 (massenspektroskop.)

4.) *Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-(norbornen-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid)* (**3d**): 1020 mg (5 mMol) *C₅H₅Mn(CO)₃* (**1**) und 1.64 g (10 mMol) *Bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid* (**2d**) wurden 6 Stdn. in siedendem Benzol/n-Hexan (10 : 1) mit der ungekühlten UV-Lampe (Q 81) bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 3a). Im Hochvak. verflüchtigte sich zunächst *C₅H₅Mn(CO)₃* (30–40°), dann der Ligand **2d** (50–80°); der zurückbleibende Komplex **3d** (370 mg, 22% Ausb.) ließ sich aus Benzol umkristallisieren. **3d** ist bis 120° i. Hochvak. stabil, bei 120–130° sublimiert der Komplex spurenweise, wobei sich der Rückstand unter Abspaltung des Liganden **2d** und Bildung von *C₅H₅Mn(CO)₃* rasch zersetzt. Im geschlossenen, N₂-gefüllten Röhrchen zersetzt sich **3d** ab ~185° unter Braunfärbung.

MnC₁₆H₁₃O₅ (340.2) Ber. Mn 16.15 C 56.49 H 3.85

Gef. Mn 16.01 C 56.31 H 3.95 Mol.-Gew. 335 (osmometr. in CHCl₃)

5.) *Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-(cyclopenten-(1)-on-(3))* (**3e**): Aus einer weitgehend polymerisierten Probe des Olefins *Cyclopenten-(1)-on-(3)* (**2e**) wurden bei 40° i. Hochvak. 0.2 ccm monomeres **2e** herausdestilliert und zu einer tiefroten Tetrahydrofuran-Lösung gegeben, hergestellt durch 5stdg. UV-Bestrahlung einer Lösung von 408 mg (2 mMol) *C₅H₅Mn(CO)₃* (**1**) in THF. Es entstand eine orangefarbene Lösung, aus der nach Abziehen des Solvens und Trocknen i. Hochvak. ein gelbroter Festkörper erhalten wurde. Aus diesem Rückstand konnten bei 30–40° i. Hochvak. 200 mg **1** (40%) zurückgewonnen werden. Der zurückbleibende Rohkomplex **3e** (45 mg, 8.7% Ausb.) wurde in Benzol gelöst, beim Stehenlassen bzw. Einengen der Lösung trat jedoch starke Zersetzung auf. Aus den schmierigen Rückständen dieser Lösung ließen sich bei 50–60° gelbe Kristalle absublimieren, die im N₂-Röhrchen bei 103–104° zu einer zähen, roten Flüssigkeit schmolzen.

6.) *Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-vinylencarbonat* (**3f**): Der Komplex **3f** wurde analog Vorschrift 1.) durch Bestrahlen einer Lösung von 612 mg (3 mMol) *C₅H₅Mn(CO)₃* (**1**) und 0.5 ccm (~8 mMol) *Vinylencarbonat* (**2f**) in Benzol/n-Hexan (1 : 1) bei Raumtemperatur dargestellt. Die von Zersetzungsprodukten befreite gelbe Lösung ergab einen gelbbraunen Rückstand, aus dem bei 40–60° i. Hochvak. 160 mg **1** (20%) zurückerhalten wurden. Das gelbe Rohprodukt **3f** (325 mg, 41% Ausb.) wurde in Benzol gelöst und mit n-Hexan unter Kühlung wieder ausgefällt. Der Komplex **3f** sublimiert sehr langsam bei 80–85°/10⁻² Torr unter starker Zersetzung (Braunfärbung) des Rückstandes; im geschlossenen Röhrchen unter N₂ trat bei ~115° Zers. ein.

MnC₁₀H₇O₅ (262.1) Ber. Mn 20.96 C 45.82 H 2.69

Gef. Mn 21.03 C 45.93 H 2.86 Mol.-Gew. 271 (osmometr. in Benzol)

7.) *Cyclopentadienyl-mangan-dicarbonyl-(2.3-dihydro-furan)* (**3g**): 612 mg (3 mMol) *C₅H₅Mn(CO)₃* (**1**) und 4 ccm dest. *2.3-Dihydro-furan* (Sdp. 55–56°) wurden in Benzol/n-Hexan/Pentan (2 : 2 : 1) gelöst und 7 Stdn. lang mit dem Quecksilberhochdruckbrenner Q 81 bestrahlt; durch die von der UV-Lampe abgestrahlte Wärme wurde die Lösung gleichzeitig unter n-Pentan-Rückfluß erhitzt. Nach der Filtration über eine mit Filterflocken bedeckte

G3-Fritte wurde die goldgelbe, klare Lösung an der Wasserstrahlpumpe eingeeengt. Der ölige Rückstand wurde in wenig Benzol aufgenommen und über Silicagel chromatographiert. Beim Eluieren mit Benzol entwickelten sich 2 Zonen, von denen die erste das nicht umgesetzte **1** enthielt (13% zurückgewonnen). Die zweite Zone war intensiv gelb gefärbt und wanderte wesentlich langsamer; sie enthielt 430 mg der Komplexverbindung **3g** (58% Ausb.), die zweimal bei 50–55° sublimiert wurden. Die goldgelben Kristalle schmelzen bei 62–63° (Zers.).

$MnC_{11}H_{11}O_3$ (246.2) Ber. Mn 22.32 C 53.68 H 4.51

Gef. Mn 22.75 C 53.97 H 4.44 Mol.-Gew. 246 (massenspektroskop.)

248 (osmometr. in Benzol)

[372/68]