

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, XXI¹⁾

Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl(phenylcarbin)mangan(I)-tetrachloroborat und seine Umsetzung mit Alkoholaten und Phenolaten zu ungeladenen Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl(alkoxyphenylcarben)- und -(aryloxyphenylcarben)mangan-Komplexen

Ernst Otto Fischer*, Ernst Wilhelm Meineke und Fritz Roland Kreißl

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstr. 21, D-8000 München 2

Eingegangen am 21. Juni 1976

Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl(phenylcarbin)mangan(I)-tetrachloroborat (**2**) läßt sich durch Umsetzung von Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl(methoxyphenylcarben)mangan (**1**) mit Bortrichlorid darstellen. Die Umsetzung mit OR^- ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) führt zu länger-kettigen Alkoxy- und zu Aryloxyphenylcarbenmangan-Komplexen. Darstellungsbedingungen, Eigenschaften und spektroskopische Untersuchungen werden beschrieben.

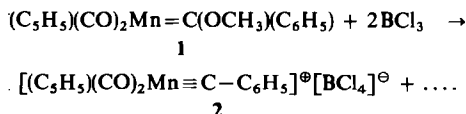
Transition Metal Carbyne Complexes, XXI¹⁾

Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl(phenylcarbyne)manganese(I)-tetrachloroborate and its Reaction with Alkoxides and Phenoxides to Alkoxyphenylcarbene- and Aryloxyphenylcarbene Complexes of Manganese

Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl(phenylcarbyne)manganese(I)-tetrachloroborate (**2**) can be prepared by reaction of dicarbonyl- π -cyclopentadienyl(methoxyphenylcarbene)manganese (**1**) with boron trichloride. The reaction with OR^- ($R = \text{alkyl, aryl}$) leads to long chain alkoxy- and to aryloxyphenylcarbene complexes of manganese. Conditions of preparation, properties and spectroscopic investigations are reported.

Weisen Übergangsmetallcarbonylcarben-Komplexe in *trans*-Stellung zur Carbengruppe einen Liganden auf, welcher ein größeres σ -Donor- π -Akzeptor-Verhältnis besitzt als ein Carbonylligand, so führt, wie frühere Untersuchungen gezeigt haben^{2,3)}, die Umsetzung mit Bortrihalogeniden ($\text{Hal} = \text{Cl, Br, I}$) zu kationischen Carbinkomplexen.

In der vorliegenden Arbeit wird das Reaktionsverhalten eines Carbonylcarbenmetall-Komplexes gegenüber Bortrichlorid beschrieben, der als zusätzlichen Liganden einen π -gebundenen Cyclopentadienylring besitzt. Die Umsetzung führt hier zu einem relativ stabilen kationischen Carbinkomplex.

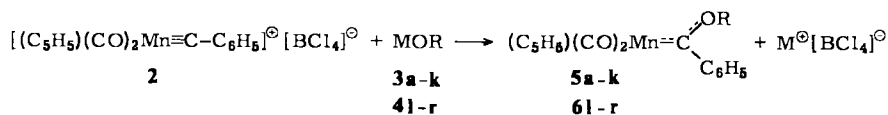


¹⁾ XX. Mitteil.: E. O. Fischer und W. R. Wagner, J. Organomet. Chem. 116, C21 (1976).

²⁾ E. O. Fischer und K. Richter, Chem. Ber. 109, 3079 (1976).

³⁾ E. O. Fischer, P. Stückler, H.-J. Beck und F. R. Kreißl, Chem. Ber. 109, 3089 (1976).

Der neue, kationische Carbinokomplex **2** eröffnet ausgezeichnete Möglichkeiten, bisher auf konventionellem Wege nicht oder nur in äußerst geringer Ausbeute darstellbare längerkettige Alkoxy- wie auch z. B. am Sechsring substituierte Aryloxycarbenmangan-Komplexe darzustellen.



	a		b		c		d		e		f		g		h	
M =	Na		Na		Na		Na		Na		Na		Na		Na	
R = [CH ₂] _n CH ₃ n =	1		2		3		4		5		7		CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂		CH(CH ₃) ₂	
<hr/>																
	i		k		l		m		n		o					
M = Na	K		Li		Na		Na		Na		Na					
R = CH(CH ₃)(C ₂ H ₅)	C(CH ₃) ₃		C ₆ H ₅		2-C ₁₀ H ₇		C ₆ H ₄ CH ₃ -(p)		C ₆ H ₄ Cl-(p)							
<hr/>																
	p		q		r											
M = Na	Na		Na		Na											
R = C ₆ H ₄ OCH ₃ -(o)	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(m)		C ₆ H ₄ OCH ₃ -(p)													

Nach der säulenchromatographischen Reinigung fallen die Carbenkomplexe kristallin (**5a-c**, **5h**, **5i**, **6l-p**, **6r**) bzw. ölig (**5d-g**, **5k**, **6q**) an. **2** wird durch Umkristallisation gereinigt.

Die gelben bis rotbraunen, diamagnetischen, ungeladenen Carbenkomplexe **5a-k**, **6l-r** lösen sich gut in organischen Solventien wie Pentan, Ether und Benzol; bei Raumtemp. kann man sie sowohl in Substanz als auch in Lösung einige Zeit unzersetzt handhaben. Im Gegensatz hierzu ist der in Methylenechlorid oder Aceton gut lösliche kationische Carbinokomplex **2** beträchtlich thermolabil. Der zu **2** homologe Rhenium-Komplex $[(C_5H_5)(CO)_2Re \equiv C-C_6H_5][BCl_4]^{41}$ gleicht **2** in seinen Reaktionseigenschaften sehr, ist jedoch thermisch wesentlich stabiler. In CH₂Cl₂ und in CH₃CN wird für **2** eine von der Konzentration linear abhängige Leitfähigkeit gefunden⁵⁾.

Spektroskopische Untersuchungen

a) Infrarotspektren

Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung (C₅H₅)(CO)₂Mn-L sollten für die beiden angularen Carbonylliganden im νCO-Spektrum zwei Linien zeigen – eine symmetrische bei kürzeren und eine asymmetrische bei längeren Wellenzahlen⁶⁾. Dieses Bandenmuster findet sich jedoch nur im Falle der Verbindung **2** wieder (Tab. 1). Die im Vergleich zum Ausgangscarbenkomplex **1** starke kurzwellige Verschiebung der νCO-Banden weist nachdrücklich auf die positive Ladung im Carbinokomplex hin. Eine zusätzliche Ver-

⁴⁾ E. O. Fischer, R. L. Clough und P. Stückler, J. Organomet. Chem. **120**, C6 (1976).

⁵⁾ E. W. Meineke, Dissertation, Techn. Univ. München 1975.

⁶⁾ D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold Publishers LTD, London 1967.

ringerung der Elektronendichte am Zentralmetall bewirkt der stark „elektronenziehende“ Carbinligand „C–C₆H₅“⁷⁾.

Bei den Alkoxy- und Aryloxy-carbenkomplexen wird ein komplexeres Absorptionsmuster beobachtet. Meist treten vier, manchmal auch zwei bis drei Banden mit Schultern auf. Dieses Ergebnis deutet, wie bereits frühere Untersuchungen an ähnlichen Carbenkomplexen gezeigt haben^{4, 8)}, auf das Vorliegen mehrerer Konformerer hin. Die Annahme, die Rückbindung zum Carbenliganden erfolge durch Metallorbitale vergleichbarer Symmetrie, wie z. B. bei (C₅H₅)(CO)₂MnC₂H₄⁹⁾, führt dann bei senkrechter Stellung des Carbenliganden zur C₅H₅-Ebene zu zwei verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten und somit zu einer Aufspaltung der νCO-Linien.

Bei den Alkoxyphenylcarben-Komplexen **5a–k** ist zu bemerken, daß sich eine Verlängerung oder eine Verzweigung der Alkylkette auf die Lage und die Intensität der νCO-Banden nur unwesentlich auswirkt.

Tab. 1. νCO-Absorptionen der Komplexe **2**, **5a–k**, **6l–r** in n-Hexan (a) und Methylenchlorid (b) in cm⁻¹

1	1974 sh	1960 vs	1914 sh		1897 vs	a
2	2088 vs	2047 vs				b
5a	1972 sh	1961 vs	1914 sh		1897 vs	a
5b	1972 sh	1962 vs	1912 sh		1898 vs	a
5c	1972 sh	1961 vs	1912 sh		1898 vs	a
5d	1972 sh	1961 vs	1911 sh		1896 vs	a
5e	1972 sh	1961 vs	1911 sh		1896 vs	a
5f	1971 sh	1961 vs	1911 sh		1896 vs	a
5g	1970 sh	1960 vs	1909 sh		1894 vs	a
5h	1971 sh	1961 vs	1911 sh		1898 vs	a
5i	1969 m	1957 vs	1909 m	1900 sh	1894 vs	a
5k		1960 s, br			1899 s, br	a
6l	1979 sh	1973 sh	1967 vs	1922 s	1909 vs	a
6m	1979 sh	1973 sh	1969 vs	1922 s	1911 vs	a
6n	1976 sh	1970 sh	1965 vs	1919 m	1908 vs	a
6o	1976 sh, br		1986 vs	1923 s	1911 vs	a
6p	1977 m		1965 vs	1918 vs	1906 vs	a
6q	1978 sh	1973 sh	1966 vs	1920 s	1908 vs	a
6r	1978 m	1972 sh	1965 vs	1919 s	1907 vs	a

b) ¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-chemischen Verschiebungen des Carbinkomplexes **2** und der Carbenkomplexe **1**, **5a–i**, **6l–r** sind in Tab. 2 aufgeführt. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der Komplexe **1** und **2** zeigt signifikante Unterschiede. Neben dem Fehlen eines Signals entsprechend einer Methoxygruppe bei **2** werden die Protonen der Phenylgruppe und die des π-gebundenen Cyclopentadienylringes um ca. 0.9 bzw. 1.5 ppm zusätzlich entschirmt, hauptsächlich verursacht durch die positive Aufladung bei **2**,

⁷⁾ G. Kreis, Dissertation, Techn. Univ. München 1974.

⁸⁾ H.-J. Beck, E. O. Fischer und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. 26, C41 (1971).

⁹⁾ H. Alt, M. Herberhold, C. G. Kreiter und H. Strack, J. Organomet. Chem. 77, 353 (1974).

Bei den Verbindungen **5a–i**, **6l–r** finden sich die zu erwartenden Signale mit den für Carbenkomplexe üblichen Verschiebungen wieder¹⁰⁾.

Tab. 2. ¹H-NMR-chemische Verschiebungen der Komplexe **1**, **2**, **5a–i** und **6l–r** in [D₆]Aceton, in ppm relat. i. TMS. Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern

Verb.	H _{Aromatische}	C ₅ H ₅	OCH _m	C[CH ₂] _n C	CCH ₃	Temp. °C
1	7.21 (5, m)	4.65 (5, s)	4.26 (3, s)			30
2	8.09 (s)	6.16 (5, s)				– 50
5a	7.20 (5, m)	4.63 (5, s)	4.48 (2, q)		1.42 (3, t)	30
5b	7.22 (5, m)	4.65 (5, s)	4.37 (2, t)	1.77 (2, m)	0.99 (3, t)	30
5c	7.24 (5, m)	4.63 (5, s)	4.40 (2, t)	1.57 (4, m)	0.92 (3, t)	30
5d	7.24 (5, m)	4.65 (5, s)	4.43 (2, t)	1.40 (6, m)	0.89 (3, t)	30
5e	7.21 (5, m)	4.63 (5, s)	4.42 (2, t)	1.36 (8, m)	0.89 (3, t)	30
5f	7.21 (5, m)	4.63 (5, s)	4.41 (2, t)	1.31 (12, m)	0.87 (3, t)	30
5g	7.22 (5, m)	4.65 (5, s)	4.45 (2, t)	1.75 (3, m)	0.93 (6, d)	30
5h	7.30 (5, m)	4.68 (5, s)	5.14 (1, m)		1.36 (6, d)	30
5i	7.23 (5, m)	4.69 (5, s)	4.70 (1, m)	1.63 (2, m)	1.30 (3, d)	30
					0.93 (3, t)	
6l	7.18 (10, m)	4.75 (5, s)				30
6m	7.85/7.57/7.30 (12, m)	4.85 (5, s)				30
6n	7.25 (9, m)	4.80 (5, s)			2.3 (3, s)	30
6o	7.37 (9, m)	4.89 (5, s)				30
6p	7.26/7.07 (9, m)	4.79 (5, s)	3.85 (3, s)			30
6q	7.32/6.77 (9, m)	4.82 (5, s)	3.77 (3, s)			30
6r	7.01/7.32 (9, m)	4.78 (5, s)	3.79 (3, s)			30

c) ¹³C-NMR-Spektren

Im ¹³C-NMR-Spektrum finden sich bei **2** sieben Signale (vgl. Tab. 3), welche im Vergleich zu **1** mit Ausnahme der CO-Liganden und des C-1-Kohlenstoffatoms der Phenylgruppe nach tieferen Feldstärken verschoben werden. Einer in der Regel erfolgenden Hochfeldverschiebung beim Übergang vom sp²- zum sp³-hybridisierten Kohlenstoffatom wirkt hier eine paramagnetische Verschiebung, bedingt durch die positive Ladung, entgegen und läßt das Signal des Carbinkohlenstoffs bei um ca. 22 ppm tieferen Feldstärken erscheinen. Wie bei π-Aryldicarbonyl(phenylcarbin)chrom(I)-Komplexen³⁾ werden die Carbonylkohlenstoffatome und das C-1-Atom der Phenylgruppe zusätzlich abgeschirmt.

Die Spektren der Aryloxyphenylcarben-Komplexe **6l–r** stehen im Einklang mit deren Strukturen. Die Carbenkohlenstoffatome finden sich bei ca. 330 ppm, die Carbonyl-C-Atome bei ca. 231 ppm und die der Cyclopentadienylliganden bei etwa 89 ppm. Zusätzlich treten noch die zu erwartenden Signale der Phenyl- und der Aryloxy-Kohlenstoffatome im Aromatenbereich auf.

¹⁰⁾ C. G. Kreiter und V. Formáček, *Angew. Chem.* **84**, 155 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 141 (1972).

Tab. 3. ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen der Komplexe 1, 2, 6l-r in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, in ppm rel. $\text{CD}_3\text{COCD}_3 = 206.5$ ppm

Verb.	$\delta\text{Mn}-\text{C}$	δCO	$\delta\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C-Aryl}$		$\delta\text{C}_5\text{H}_5$	δOCH_3	δCH_3	Temp. [$^\circ\text{C}$]																																																																																																																																											
1	334.8	233.2	156.4	128.1	88.4	63.9	-70																																																																																																																																												
			127.7	123.4				2	356.9	209.4	146.3	138.1	93.9		-70	135.2	129.1	6l	332.7	231.5	159.8	155.3	88.8		-60	130.6	128.7	128.1	126.1	125.0	122.8	6m	332.6	231.7	157.4	155.2	89.0		-60	134.5	131.7	130.4	128.1	127.5	126.3	125.1	122.8	6n	333.1	231.6	157.3	155.4	88.8	20.8	-60	130.9	128.6	128.1	125.0	123.5	122.6	6o	332.4	231.4	158.6	155.1	89.1		-60	130.4	128.9	128.2	125.3	124.7	122.8	6p	334.3	232.0	154.7	150.7	88.6	55.6	-60	147.9	128.4	127.6	125.5	124.6	123.6	120.9	112.7	6q	332.5	231.8	161.2	160.8	88.9	55.6	-60	155.4	131.0	128.8	128.1	125.1	114.8	111.8	108.2	6r	333.4	231.4	157.8	155.7	88.6	55.5		153.5	128.6	128.0	124.9	123.7	115.0																										
2	356.9	209.4	146.3	138.1	93.9		-70																																																																																																																																												
			135.2	129.1				6l	332.7	231.5	159.8	155.3	88.8		-60	130.6	128.7				128.1	126.1				125.0	122.8	6m	332.6	231.7	157.4				155.2	89.0					-60	134.5	131.7	130.4	128.1	127.5	126.3				125.1	122.8				6n	333.1	231.6	157.3	155.4	88.8				20.8	-60				130.9	128.6	128.1	125.0	123.5	122.6				6o	332.4				231.4	158.6	155.1	89.1		-60	130.4	128.9				128.2	125.3				124.7	122.8	6p	334.3	232.0	154.7	150.7	88.6				55.6	-60				147.9	128.4	127.6	125.5	124.6	123.6	120.9	112.7	6q	332.5	231.8	161.2	160.8	88.9	55.6	-60	155.4	131.0	128.8	128.1	125.1	114.8	111.8	108.2	6r	333.4	231.4	157.8	155.7	88.6	55.5	
6l	332.7	231.5	159.8	155.3	88.8		-60																																																																																																																																												
			130.6	128.7																																																																																																																																															
			128.1	126.1																																																																																																																																															
			125.0	122.8																																																																																																																																															
6m	332.6	231.7	157.4	155.2	89.0		-60																																																																																																																																												
			134.5	131.7																																																																																																																																															
			130.4	128.1																																																																																																																																															
			127.5	126.3																																																																																																																																															
			125.1	122.8																																																																																																																																															
6n	333.1	231.6	157.3	155.4	88.8	20.8	-60																																																																																																																																												
			130.9	128.6																																																																																																																																															
			128.1	125.0																																																																																																																																															
			123.5	122.6																																																																																																																																															
6o	332.4	231.4	158.6	155.1	89.1		-60																																																																																																																																												
			130.4	128.9																																																																																																																																															
			128.2	125.3																																																																																																																																															
			124.7	122.8																																																																																																																																															
6p	334.3	232.0	154.7	150.7	88.6	55.6	-60																																																																																																																																												
			147.9	128.4																																																																																																																																															
			127.6	125.5																																																																																																																																															
			124.6	123.6																																																																																																																																															
			120.9	112.7																																																																																																																																															
6q	332.5	231.8	161.2	160.8	88.9	55.6	-60																																																																																																																																												
			155.4	131.0																																																																																																																																															
			128.8	128.1																																																																																																																																															
			125.1	114.8																																																																																																																																															
			111.8	108.2																																																																																																																																															
6r	333.4	231.4	157.8	155.7	88.6	55.5																																																																																																																																													
			153.5	128.6																																																																																																																																															
			128.0	124.9																																																																																																																																															
			123.7	115.0																																																																																																																																															

d) Massenspektren

Die neuen Dicarboxyl- π -cyclopentadienylalkoxyphenyl- bzw. -aryloxyphenylcarben-Komplexe des Mangans sind für die Aufnahmen der Massenspektren ausreichend flüchtig und stabil. Neben dem Auftreten des Molekülpeaks werden bei allen Verbindungen u. a. die Abspaltungen der Carbonylliganden beobachtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, danken wir für wertvolle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter peinlichst von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreitem Stickstoff ausgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na , P_4O_{10}) und mit Stickstoff gesättigt.

^1H -NMR-Spektren: mit 10–15proz. Lösungen an einem Jeol C 60 HL Gerät. ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker Multikernspektrometer HFX 90. IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrometer IR 21 mit LiF-Optik. Für die Leitfähigkeitsmessung wurde ein Konduktometer Typ CD 6 N der Firma Tacussel Électronique mit einer kühlbaren, platinieren Leitfähigkeitszelle ($c_x = 0.557 \text{ cm}^{-1}$) herangezogen.

Darstellung der Verbindungen

1¹¹⁾, **3a**–**k**^{12, 13)} und **4l**–**r**¹⁴⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt. Bortrichlorid stellte uns dankenswerterweise das Elektroschmelzwerk Kempton GmbH zur Verfügung.

1. *Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl(phenylcarbin)mangan(I)-tetrachloroborat (2)*: In eine Lösung von 4.6 g (15.5 mmol) **1** in 500 ml Pentan wird bei -40°C unter kräftigem Rühren BCl_3 eingeleitet. Unter Aufhellen der anfangs dunkelroten Lösung fällt rasch ein hellgelber Niederschlag aus. Sobald die Lösung farblos geworden ist, wird der Niederschlag über eine kühlbare D3-Fritte bei -30°C abfiltriert, mit 100 ml Pentan gewaschen und dann mit CH_2Cl_2 aufgenommen. Nach Einengen der Lösung auf 20 ml i. Hochvak. fällt man **2** durch Zugabe von 100 ml Pentan bei -78°C vollständig aus, dekantiert und kristallisiert noch zweimal aus CH_2Cl_2 bei -78°C um. Nach abschließendem Waschen mit 50 ml Pentan trocknet man den Komplex 24 h bei -35°C i. Hochvak. Gelbe Kristalle. Ausb. 6.3 g (88%, bezogen auf **1**).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{BCl}_4\text{MnO}_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.5}$ (460.3)

Ber. C 37.84 H 2.41 B 2.35 Cl 38.51 Mn 11.94 O 6.95

Gef. C 37.31 H 2.53 B 2.30 Cl 37.58 Mn 11.79 O 7.68

2. *Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl(ethoxyphenylcarbin)mangan (5a)*: Zu einer Lösung von 1.18 g (2.6 mmol) **2** in 100 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -40°C 0.63 g (9.3 mmol) **3a** in einem Ether/Ethanol-Gemisch. Die Lösung färbt sich langsam rotbraun. Nach Erwärmen auf 5°C und Versetzen mit 50 ml Eiswasser wird die Lösung augenblicklich dunkelrotbraun. Mit Pentan wird **5a** extrahiert, über Na_2SO_4 und Kieselgel filtriert und i. Wasserstrahlvak. zur Trockne eingengt. Der ölige Rückstand wird mit wenig Pentan/Benzol (4:1) aufgenommen und über Kieselgel (Fa. Merck, Darmstadt) mit Pentan/Ether (300:1) an einer wassergekühlten Säule ($\varnothing = 2 \text{ cm}$, $l = 40 \text{ cm}$) chromatographiert. Es läuft nur **5a**. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. kristallisiert man zweimal aus Pentan bei -78°C um und trocknet schließlich i. Hochvak. Gelbe Kristalle. Schmp. 38 – 39°C . Ausb. 91 mg (12%, bezogen auf **2**).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{MnO}_3$ (310.3) Ber. C 61.95 H 4.87 Mn 17.71 O 15.47

Gef. C 61.78 H 4.94 Mn 17.95 O 15.50 Mol.-Masse 310 (MS)

3. *Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl(*n*-propoxyphenylcarbin)mangan (5b)*: 1.9 g (4.1 mmol) **2** werden wie unter 2. mit 1.35 g (16.5 mmol) **3b** umgesetzt. Gelbe Kristalle. Schmp. 86 – 88°C . Ausb. 0.33 g (25%, bezogen auf **2**).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{MnO}_3$ (324.3) Ber. C 62.97 H 5.28 Mn 16.94 O 14.80

Gef. C 62.86 H 5.34 Mn 17.40 O 15.20 Mol.-Masse 324 (MS)

¹¹⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. **100**, 2445 (1967).

¹²⁾ Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 8. Aufl., Berlin 1968.

¹³⁾ F. Schmidt in Methoden der org. Chemie, (Houben-Weyl-Müller), Bd. 6/2, S. 1 ff, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

¹⁴⁾ Lit.¹³⁾, S. 35 ff.

4. [*n*-Butoxy]phenylcarben]dicarbonyl- π -cyclopentadienylmangan (**5c**): 1.5 g (3.3 mmol) **2** werden entsprechend **2.** mit 1.1 g (11.5 mmol) **3c** versetzt und weiterverarbeitet. Gelbe Kristalle. Schmp. 54–56°C. Ausb. 95 mg (9.4%, bezogen auf **2**).

$C_{18}H_{19}MnO_3$ (338.3) Ber. C 63.91 H 5.66 Mn 16.24
Gef. C 64.43 H 5.85 Mn 16.18 Mol.-Masse 338 (MS)

5. Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl[*n*-pentyloxy]phenylcarben]mangan (**5d**): 1.97 g (4.3 mmol) **2** werden wie unter **2.** mit 1.56 g (14.2 mmol) **3d** umgesetzt und aufgearbeitet. Rotbraunes Öl. Ausb. 0.23 g (15%, bezogen auf **2**).

$C_{19}H_{21}MnO_3$ (352.3) Ber. C 64.78 H 6.01 Mn 15.59
Gef. C 65.33 H 6.02 Mn 15.73 Mol.-Masse 352 (MS)

6. Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl[*n*-hexyloxy]phenylcarben]mangan (**5e**): 2.38 g (5.2 mmol) **2** werden wie unter **2.** mit 2.4 g (19.3 mmol) **3e** zur Reaktion gebracht. Rotbraunes Öl. Ausb. 0.16 g (8.4%, bezogen auf **2**).

$C_{20}H_{23}MnO_3$ (366.3) Ber. C 65.57 H 6.33 Mn 15.00
Gef. C 66.08 H 6.41 Mn 14.63 Mol.-Masse 366 (MS)

7. Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl[*n*-octyloxy]phenylcarben]mangan (**5f**): 1.93 g (4.2 mmol) **2** setzt man mit 2.1 g (13.8 mmol) **3f**, suspendiert in einem Toluol/Ether-Gemisch, analog **2.** um. Rotbraunes Öl. Ausb. 0.28 g (17%, bezogen auf **2**).

$C_{22}H_{27}MnO_3$ (394.4) Ber. C 67.00 H 6.90 Mn 13.93
Gef. C 67.65 H 7.06 Mn 13.75 Mol.-Masse 394 (MS)

8. Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl[*3*-methylbutoxy]phenylcarben]mangan (**5g**): 1.94 g (4.2 mmol) **2** werden in der unter **2.** angegebenen Weise mit 1.63 g (14.8 mmol) **3g** umgesetzt. Rotbraunes Öl. Ausb. 0.39 g (26%, bezogen auf **2**).

$C_{19}H_{21}MnO_3$ (352.3) Ber. C 64.78 H 6.01 Mn 15.59
Gef. C 65.01 H 6.04 Mn 15.58 Mol.-Masse 352 (MS)

9. Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl[*isopropoxy*]phenylcarben]mangan (**5h**): 2.32 g (5 mmol) **2** werden wie unter **2.** mit 1.7 g (20.7 mmol) **3h** umgesetzt und weiterverarbeitet. Gelbe Kristalle. Schmp. 47–48.5°C. Ausb. 1.13 g (69%, bezogen auf **2**).

$C_{17}H_{17}MnO_3$ (324.3) Ber. C 62.97 H 5.28 Mn 16.94 O 14.80
Gef. C 63.22 H 5.35 Mn 16.80 O 15.05 Mol.-Masse 324 (MS)

10. [*sec*-Butoxy]phenylcarben]dicarbonyl- π -cyclopentadienylmangan (**5i**): 3.47 g (7.5 mmol) **2** werden entsprechend **2.** mit 2.87 g (29.9 mmol) **3i** umgesetzt und weiter aufgearbeitet. Gelbe Kristalle. Schmp. 27.5–28.5°C. Ausb. 1.58 g (62%, bezogen auf **2**).

$C_{18}H_{19}MnO_3$ (338.3) Ber. C 63.91 H 5.66 Mn 16.24 O 14.19
Gef. C 63.83 H 5.68 Mn 16.19 O 14.50 Mol.-Masse 338 (MS)

11. [*tert*-Butoxy]phenylcarben]dicarbonyl- π -cyclopentadienylmangan (**5k**): 2.05 g (4.5 mmol) **2** werden wie unter **2.** mit 1.78 g (15.9 mmol) **3k** umgesetzt. Rotbraunes Öl. Ausb. 0.13 g (8.6%, bezogen auf **2**).

$C_{18}H_{19}MnO_3$ (338.3) Ber. C 63.91 H 5.66 Mn 16.24
Gef. C 63.08 H 5.14 Mn 15.69 Mol.-Masse 338 (MS)

12. Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl[*phenoxy*]phenylcarben]mangan (**6l**): 1.96 g (4.3 mmol) **2** werden wie unter **2.** mit 1.57 g (15.7 mmol) **4l** umgesetzt und aufgearbeitet. Die Säulenchromato-

graphie erfolgt hier jedoch bei -5°C . Ziegelrote Kristalle. Schmp. $70-72^{\circ}\text{C}$. Ausb. 0.21 g (14% , bezogen auf **2**).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{MnO}_3$ (358.3) Ber. C 67.05 H 4.22 Mn 15.33 O 13.40
Gef. C 67.13 H 4.29 Mn 15.21 O 13.55 Mol.-Masse 358 (MS)

13. *Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl[(2-naphthoxy)phenylcarben]mangan (6m)*: 1.1 g (2.39 mmol) **2** werden in $70\text{ ml CH}_2\text{Cl}_2$ gelöst, auf -78°C gekühlt und mit 1.96 g (11.8 mmol) **4m** versetzt. Nach Zugabe von 2 ml Aceton wird das Reaktionsgemisch innerhalb von 2 h auf -5°C erwärmt. Die dann dunkelrotbraune Lösung filtriert man über $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$, entfernt das Lösungsmittel bei Raumtemp. i. Wasserstrahlvak., nimmt den Rückstand mit Pentan/Benzol ($4:1$) auf und chromatographiert über Kieselgel mit Pentan/Ether ($300:1$) an einer gekühlten (-5°C) Säule ($\varnothing = 3.5\text{ cm}$, $l = 20\text{ cm}$). Die rötliche Fraktion wird i. Wasserstrahlvak. vom Lösungsmittel befreit und der Komplex zweimal aus Pentan bei -78°C umkristallisiert. Es wird i. Hochvak. getrocknet. Gelborangefarbene Kristalle. Schmp. $90-91^{\circ}\text{C}$. Ausb. 0.7 g (72% , bezogen auf **2**).

$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{MnO}_3$ (408.3) Ber. C 70.60 H 4.20 Mn 13.45 O 11.75
Gef. C 70.56 H 4.34 Mn 13.39 O 12.00 Mol.-Masse 408 (MS)

14. *Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl[(p-methylphenoxy)phenylcarben]mangan (6n)*: 1.02 g (2.2 mmol) **2** werden wie unter 13. mit 1.1 g (8.5 mmol) **4n** umgesetzt. Gelbe Kristalle. Schmp. $85-86^{\circ}\text{C}$. Ausb. 0.41 g (50% , bezogen auf **2**).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{MnO}_3$ (372.3) Ber. C 67.75 H 4.60 Mn 14.76 O 12.89
Gef. C 67.53 H 4.64 Mn 14.79 O 13.30 Mol.-Masse 372 (MS)

15. *Dicarbonyl[(p-chlorphenoxy)phenylcarben]- π -cyclopentadienylmangan (6o)*: 1.05 g (2.3 mmol) **2** versetzt man analog zu 13. mit 1.3 g (8.6 mmol) **4o** und arbeitet auf. Gelbe Kristalle. Schmp. $75-77^{\circ}\text{C}$ (Zers.). Ausb. 0.35 g (39% , bezogen auf **2**).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ClMnO}_3$ (392.7) Ber. C 61.17 H 3.59 Cl 9.03 Mn 13.99 O 12.22
Gef. C 60.74 H 3.70 Cl 7.70 Mn 13.72 O 12.50
Mol.-Masse 392 (MS)

16. *Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl[(o-methoxyphenoxy)phenylcarben]mangan (6p)*: 1.6 g (3.4 mmol) **2** werden wie unter 13. mit 1.91 g (13.1 mmol) **4p** zur Reaktion gebracht. Ziegelrote Kristalle. Schmp. 93°C (Zers.). Ausb. 0.39 g (29% , bezogen auf **2**).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{MnO}_4$ (388.3) Ber. C 64.96 H 4.41 Mn 14.15 O 16.48
Gef. C 64.78 H 4.65 Mn 13.98 O 16.30 Mol.-Masse 388 (MS)

17. *Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl[(m-methoxyphenoxy)phenylcarben]mangan (6q)*: 1.04 g (2.3 mmol) **2** setzt man analog 13. mit 1.2 g (8.2 mmol) **4q** um. Ziegelrotes Öl. Schmp. $\approx -15^{\circ}\text{C}$. Ausb. 0.39 g (44% , bezogen auf **2**).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{MnO}_4$ (388.3) Ber. C 64.96 H 4.41 Gef. C 64.92 H 5.04 Mol.-Masse 388 (MS)

18. *Dicarbonyl- π -cyclopentadienyl[(p-methoxyphenoxy)phenylcarben]mangan (6r)*: 1.65 g (3.6 mmol) **2** werden wie unter 13. mit 1.9 g (13 mmol) **4r** umgesetzt. Gelbe Kristalle. Schmp. 61°C . Ausb. 0.51 g (37% , bezogen auf **2**).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{MnO}_4$ (388.3) Ber. C 64.96 H 4.41 Gef. C 63.60 H 4.46 Mol.-Masse 388 (MS)