Chem. Ber. 117, 2469 - 2478 (1984)

# Cyclopropene als Komplexliganden: $\eta^4$ -Vinylketen-Komplexe des Mangans, Vanadiums und Cobalts; präparative und röntgenographische Ergebnisse

Klaus-Joachim Jens und Erwin Weiss\*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 26. September 1983

Die Umsetzung von 1,2,3-Triphenylcyclopropen mit  $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_3$ ,  $(\eta^5-C_5H_5)V(CO)_4$ ,  $(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)_2$  und  $Co_2(CO)_8$  ergibt unter Ringöffnung und Carbonylierung die neuen Verbindungen LMn(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)CO (1), LV(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub> (2), LCo(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) (3, 4) bzw. L<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> (6) (L =  $\eta^4$ -C<sub>3</sub>Ph<sub>3</sub>HCO). Bei der Reaktion mit  $(\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(CO)<sub>2</sub> wird außerdem die Bildung von 2,3-Diphenylindenon (5) beobachtet. Die Röntgenstrukturen von 1, 3 und 5 wurden bestimmt.

#### Cyclopropenes as Complex Ligands:

## n<sup>4</sup>-Vinylketene Complexes of Manganese, Vanadium, and Cobalt; Preparative and X-ray Crystallographic Results

The reaction of 1,2,3-triphenylcyclopropene with  $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_3$ ,  $(\eta^5-C_5H_5)V(CO)_4$ ,  $(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)_2$  and  $Co_2(CO)_8$  yields via ring opening and carbonylation the new compounds LMn(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)CO (1), LV(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub> (2), LCo(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) (3, 4) and L<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> (6) (L =  $\eta^4-C_3Ph_3HCO$ ), respectively. In the reaction with  $(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)_2$  additionally the formation of 2,3-diphenylindenone (5) is observed. The X-ray structures of 1, 3 and 5 have been determined.

Cyclopropene sind stark winkelgespannte Olefine. Mit Übergangsmetallen bilden sie nur in Ausnahmefällen (Pt)<sup>1)</sup> Olefinkomplexe; häufiger erfolgen metallinduzierte Ringöffnungen. In vorhergehenden Arbeiten<sup>2,3)</sup> untersuchten wir das Verhalten von Cyclopropenen gegenüber Eisencarbonylen. Bei diesen Reaktionen erfolgt neben der Ringöffnung eine CO-Insertion unter Bildung von n<sup>4</sup>-Vinylketen-Komplexen. Teilweise beobachtet man noch kompliziertere Reaktionsabläufe, die z.B. zu Furanderivaten führen.

#### **Präparative Ergebnisse**

In Fortführung dieser Arbeiten wurde das Reaktionsverhalten von 1,2,3-Triphenylcyclopropen gegenüber Carbonylverbindungen des Cobalts, Mangans und Vanadiums untersucht. In allen Fällen erfolgt auch hier die Bildung von η<sup>4</sup>-Vinylketen-Komplexen.

Die Umsetzung mit  $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_3$  verläuft bereits unter milden Bedingungen (THF, 20°C) und ergibt den Komplex 1 mit etwa 20% Ausbeute.

Hierbei wurde zunächst photochemisch ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>(THF) erzeugt, welches in einer anschließenden Dunkelreaktion mit dem Cyclopropen umgesetzt wurde.

Bekanntlich ist diese Reaktion zur Darstellung von  $\eta^2$ -Olefinkomplexen des Typs  $(C_5H_5)Mn(CO)_2(Olefin)$  besonders geeignet. Die hiervon abweichende Bildung von 1 unterstreicht die große Bereitschaft des Liganden zur Ringöffnung. Die Röntgenstrukturanalyse von 1 bestätigt die  $\eta^4$ -Bindung des Liganden als Vinylketen.

Mit ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)V(CO)<sub>4</sub> reagiert das Cyclopropen bei direkter photochemischer Umsetzung zum Komplex **2** (Ausb. 76%).

Die Reaktion mit der Co-Verbindung  $(\eta^5-C_5H_5)Co(CO)_2$  wurde thermisch vorgenommen und ergab zwei isomere Vinylketen-Komplexe 3 und 4, ferner geringe Mengen an 2,3-Diphenyl-1-indenon (5).



3 und 4 lassen sich chromatographisch gut trennen. Von 3 wurde die Röntgenstruktur bestimmt; sie wird anschließend beschrieben. Die isomere Verbindung 4 enthält das H-Atom nicht endständig am Vinylketen-Liganden, was sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch durch eine Tieffeldverschiebung des Signals ( $\delta = 5.72$ ) bemerkbar macht.

Unerwartet ist die Bildung des Indenons 5, dessen Struktur gleichfalls röntgenographisch bestimmt wurde. Der Bildungsmechanismus hierfür ist unbekannt. Vermutlich verläuft er über eine Umlagerung des Cyclopropens zum Inden, verbunden mit einer metallkatalysierten Oxidation. Eine thermische Umlagerung des Triphenylcyclopropens zum Diphenylinden ist bekannt<sup>4)</sup>.

Der erste zweikernige Vinylketen-Komplex konnte durch Reaktion von C<sub>3</sub>Ph<sub>3</sub>H mit Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> erhalten werden. Dabei entsteht die Verbindung  $[(\eta^4-Triphenylvinylketen)-Co(CO)_2]_2$  (6), die den  $[(\eta^4-Dien)Co(CO)_2]_2$ -Komplexen analog gebaut ist.



Auf Grund seines IR-Spektrums liegt der Vinylketen-Komplex in Lösung jedoch nicht wie das isoelektronische  $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$  als *trans*-, sondern als *cis*-Isomeres vor.

Innerhalb der *cis*-Form sind zwei weitere Konformere möglich (**6a**, **6b**). Bei ihrer Darstellung analog einer Newman-Projektion befinden sich die Vinylketen-Liganden entweder "auf Deckung" (**6a**) oder "auf Lücke" (**6b**).



Eines dieser beiden Konformere kristallisiert bevorzugt aus. Bei Lösung in Cyclohexan erscheint im IR-Spektrum zunächst nur ein Konformeres (vermutlich **6a**). Nach etwa 1 h stellt sich ein Gleichgewicht (20:80) mit dem anderen Konformeren ein.

## Röntgenstrukturanalyse von 1, 3 und 5

## $(\eta^4 - C_3 Ph_3 HCO) Mn(\eta^5 - C_5 H_5) CO (1)$

Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle, von denen eines in Abb. 1 dargestellt ist. Tab. 1 enthält ausgewählte Bindungsabstände und Winkel.

In 1 liegt ein  $\eta^4$ -Vinylketen-Ligand vor, der als 4-Elektronendonor fungiert. C(1) liegt wenig unterhalb der durch C(2), C(3) und C(4) gebildeten Ebene; das Ketensystem C(2) – C(1) – O(1) ist wie in analogen Verbindungen<sup>2,5,6)</sup> nicht linear, sondern stark abgewinkelt (134°). Ferner ist der Mn – C(1)-Abstand (189 pm) signifikant kürzer als die anderen Mn – C-Abstände (212 – 222 pm) zu diesem Liganden. Diese Verkürzung kann durch die Annahme einer partiellen Rückbindung Mn  $\rightarrow \pi^*$ (CO) zum Keten erklärt werden. Die Asymmetrie in der Metall-Ligand-Bindung zeigt sich auch in den unterschiedlichen C – C-Abständen C(1) – C(2) > C(2) – C(3)  $\approx$  C(3) – C(4).



Abb. 1. Molekülstruktur von  $(\eta^4-C_3Ph_3HCO)Mn(\eta^5-C_5H_5)CO$  (1)

Chem. Ber. 117 (1984)

Atome Mn = C(1) Mn = C(2) Mn = C(3) Mn = C(5) Mn = C(5) Mn = C(6) Mn = C(7)	Abstand (pm)		Atome	Winkel ( <sup>0</sup> )		
$M_{\rm P} = C(1)$	Molekül 1 189.8(7)	Molekül 2 188.1(8)	C(2)-Mn-C(1)	Molekül 1 42.9(3)	Molekül 2 42.4(3)	
Mn = C(2)	211.6(5)	212.3(7)	C(3) - Mn - C(2)	39.3(3)	39.6(3)	
Mn = C(3)	213.4(7)	213.6(7)	C(4) - Mn - C(3)	38.0(2)	37.8(2)	
Mn - C(4)	221.7(8)	218,1(7)	C(4)-Mn-C(5)	74.7(4)	76.8(4)	
Mn - C(5)	176.5(9)	177.8(7)	C(5) - Mn - C(1)	77.8(3)	76.1(4)	
Mn - C(6)	214.5(9)	214,5(6)	C(6) - Mn - C(7)	38.8(3)	39.1(4)	
Mn - C(7)	215.8(8)	215.4(7)	C(7)-Mn-C(8)	36.9(3)	37.4(4)	
Mn - C(8)	212.6(8)	213.4(11)	C(8) - Mn - C(9)	39.8(4)	39.6(5)	
Mn - C(9)	212.0(7)	211.6(11)	C(9) - Mn - C(10)	38.1(3)	38.0(4)	
Mn = C(10)	213.6(10)	212.3(9)	C(10)-Mn-C(6)	37-5(4)	38.8(3)	
C(3) - O(2)	115 <b>.3(11)</b>	114.0(9)	Mn-C(5)-O(2)	177.5(8)	177.7(10)	
C(1) - O(1)	119.7(10)	122.7(10)	C(2)-C(1)-O(1)	134.7(5)	132.7(7)	
C(2) - C(1)	148.3(11)	146.5(10)	H(1)-C(4)-C(23)	111(3)	114(4)	
C(2) - C(11)	148.7(8)	148.4(9)	C(23)-C(4)-C(3)	127.4(7)	127.7(6)	
C(3) - C(2)	143.1(10)	144.2(11)	C(4)-C(3)-C(17)	122.8(7)	120.2(7)	
C(3) - C(17)	149.3(11)	150.9(10)	C(17)-C(3)-C(2)	121.4(5)	122.0(6)	
C(4) - C(3)	142.0(9)	139.9(9)	C(3)-C(2)-C(11)	124.5(6)	126.3(6)	
C(4) - C(23)	148.9(10)	147.2(13)	C(11)-C(2)-C(1)	115.8(6)	115.8(7)	
C(4) - H(1)	94(5)	87(4)				

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 1 (zwei Moleküle in der asymm. Einheit)

## $(\eta^4-C_3Ph_3HCO)Co(\eta^5-C_5H_5)$ (3)

Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß der  $\eta^4$ -Vinylketen-Ligand wie bei 1 gebunden ist. Auch hier ist eine Verkürzung des Co – C(1)-Abstands (184 pm) gegenüber den anderen Co – C-Abständen (203 – 209 pm) festzustellen und die Keten-Gruppe ist stark abgewinkelt (140°).

Atome	Abstand (pm)	Atome	Winkel (°)
Co - C(1)	183.5(6)	C(1)-Co-C(2)	43.4(2)
Co - C(2)	202.5(6)	C(2)-Co-C(3)	41.1(2)
Co - C(3)	200.5(5)	C(3)-Co-C(4)	40.4(2)
Co - C(4)	209.0(6)	C(5)-Co-C(6)	38.9(3)
Co - C(5)	205.0(7)	C(6)-Co-C(7)	38.8(3)
Co - C(6)	209.7(7)	C(7)-Co-C(8)	39.0(3)
Co - C(7)	211,4(8)	C(8)-Co-C(9)	39.9(3)
Co - C(8)	207.6(9)	C(9)-Co-C(5)	39.7(3)
Co - C(9)	204.5(8)	C(3)-C(2)-C(20)	127.2(5)
C(1) - 0	120.8(7)	C(20)-C(2)-C(1)	120.6(4)
C(2) - C(1)	143.9(8)	C(2)-C(1)-O	139.5(6)
C(3) - C(2)	141.4(7)	H(4)-C(4)-C(4O)	108(3)
C(4) - C(3)	141.6(8)	C(40)-C(4)-C(3)	125.9(5)
C(2) - C(20)	148.8(8)	C(4)-C(3)-C(30)	123.9(5)
C(3) - C(30)	147.8(7)	C(30)-C(3)-C(2)	120.6(5)
C(4) - C(40)	146.9(7)		
C(4) - H(4)	91(5)		

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 3



Abb. 2. Molekülstruktur von ( $\eta^4$ -C<sub>3</sub>Ph<sub>3</sub>HCO)Co( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) (3)



Abb. 3. Molekülstruktur von 2,3-Diphenyl-1-indenon (5)

$\begin{array}{c} C(1) - C(2) & 150.8(5) & C(8)-C(1)-C(2) \\ C(2) - C(3) & 134.9(7) & C(1)-C(2)-C(3) \end{array}$	
C(2) - C(3) 134.9(7) C(1)-C(2)-C(3)	104.7(4)
	108.9(3)
C(3) - C(9) 149.0(5) $C(2)-C(3)-C(9)$	105.9(4)
C(9) - C(8) = 138.8(7) = C(3)-C(9)-C(8)	107.8(4)
C(8) - C(1) 148.1(6) $C(9)-C(8)-C(1)$	109.0(3)
C(1) = O(1) 119.3(6) $C(8)-C(9)-C(4)$	121.7(4)
C(9) = C(4) 137.2(7) $C(9)=C(4)=C(5)$	116,1(5)
C(4) - C(5) 140.3(6) $C(4)-C(5)-C(6)$	122,4(5)
C(5) - C(6) 136.0(8) C(5)-C(6)-C(7)	121,2(4)
C(6) - C(7) = 138.5(8) = C(6) - C(7) - C(8)	117.2(5)
C(7) - C(8) = 138.1(5) = C(7) - C(8) - C(9)	121.4(5)
C(2) = C(20) 146.2(5) $O(1) = C(1) = C(2)$	127.5(4)
C(3) - C(30)  147.8(6) $C(20)-C(2)-C(3)$	129.6(4)
C(4) - H(4) 96(4) C(30)-C(3)-C(9)	122.2(4)
C(5) - H(5)  91(4) $H(4)-C(4)-C(5)$	120(2)
C(6) - H(6) 91(3) H(5)-C(5)-C(6)	124(2)
C(7) - H(7) 98(4) H(6)-C(6)-C(7)	119(2)
H(7)-C(7)-C(8)	119(2)

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von 5

#### 2,3-Diphenyl-1-indenon (5)

Die Struktur ist in Abb. 3 dargestellt; die Abstände und Winkel (Tab. 3) entsprechen den Erwartungswerten. Beide Phenylgruppen sind gegenüber dem Indenon-System um 38 bzw. 129° gedreht.

Wir danken den Herren Dr. D. Melzer und Dr. J. Kopf für die Vermessung der Kristalle sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel.

## **Experimenteller** Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgas (N<sub>2</sub>) in getrockneten (Na/K-Legierung) und N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln ausgeführt. <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker WH 90 und WP 80. Vor Aufnahme der Spektren wurden die Lösungen unter Schutzgas in die NMR-Röhrchen filtriert. IR-Spektren: Gitterspektrometer 577 der Fa. Perkin-Elmer. 1,2,3-Triphenylcyclopropen<sup>7</sup>), ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)V(CO)<sub>4</sub><sup>8</sup>) und ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(CO)<sub>2</sub><sup>9</sup>) wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.

Carbonyl( $\eta^{5}$ -cyclopentadienyl)( $\eta^{4}$ -2,3,4-triphenyl-1,3-butadien-1-on)mangan (1): 2 g (10 mmol) (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub> werden in 150 ml THF gelöst und 8 h bei 20 °C bestrahlt. Dabei wird rotes (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>(THF) gebildet. Ohne weitere Bestrahlung werden anschließend 2.6 g (10 mmol) 1,2,3-Triphenylcyclopropen hinzugegeben und 12 h bei 20 °C gerührt. Nach Filtrieren und Eindampfen zur Trockne wird in Hexan aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 12 × 6 cm). Unumgesetztes (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub> wird mit Hexan eluiert, anschließend wird mit Toluol/Ether (10:1) die rote Produktzone von der Säule gewaschen. Nach Umkristallisation aus Cyclohexan fällt das Produkt als dunkelrot-braunes Pulver an. Ausb. 21%, Schmp. 126 °C (Zers.).

C28H21MnO2 (451.9) Ber. C 75.74 H 4.73 Mn 12.38 Gef. C 76.23 H 5.31 Mn 10.43

 $Dicarbonyl(\eta^{5}-cyclopentadienyl)(\eta^{4}-2,3,4-triphenyl-1,3-butadien-1-on)vanadium$  (2): 1.3 g (5 mmol) (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)V(CO)<sub>4</sub> werden zusammen mit 1.3 g (5 mmol) 1,2,3-Triphenylcyclopropen in 100 ml *n*-Hexan gelöst und 2.5 h bei 20 °C bestrahlt. Das Produkt fällt als braun-gelbes Pulver aus. Nach dem Abfiltrieren und mehrfachem Waschen mit *n*-Hexan liegt die Verbindung analysenrein vor. Ausb. 76%, Schmp. 75 °C (Zers.).

C29H21O3V (467.1) Ber. C 74.37 H 4.49 V 10.89 Gef. C 74.48 H 4.95 V 11.12

Darstellung der Verbindungen 3, 4 und 5: 1.4 ml (10 mmol)  $(C_5H_5)Co(CO)_2$  werden mit 2.6 g (10 mmol) 1,2,3-Triphenylcyclopropen in 200 ml Benzol gelöst und 3 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird in Hexan aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 25 × 5 cm). Unumgesetztes  $(C_5H_5)Co(CO)_2$  wird mit Hexan eluiert. Langsames Versetzen des Laufmittels mit Toluol bis zum Mischungsverhältnis Toluol/Hexan 1:2 ergibt 2,3-Diphenylindenon 5 als gelborange Fraktion. Mit reinem Toluol wird 3 als rote Fraktion, gefolgt von 4 (dunkelrote Zone) eluiert. Das Indenon wird aus Hexan, 3 und 4 aus Toluol/Hexan-Gemischen umkristallisiert.

 $(\eta^{5}$ -Cyclopentadienyl) $(\eta^{4}$ -2,3,4-triphenyl-1,3-butadien-1-on)cobalt (3): Ausb. 9.5%, Schmp. 89°C (Zers.).

C27H21CoO (419.8) Ber. C 77.14 H 5.00 Co 14.04 Gef. C 77.44 H 5.12 Co 14.19

 $(\eta^5$ -Cyclopentadienyl) $(\eta^4$ -2,4,4-triphenyl-1,3-butadien-1-on)cobalt (4): Ausb. 13%, Schmp. 200 °C (Zers.).

C27H21CoO (419.8) Ber. C 77.14 H 5.00 Co 14.04 Gef. C 77.01 H 5.20 Co 13.66

Chem. Ber. 117 (1984)

2,3-Diphenyl-1-indenon (5): Ausb. 1.6%, Schmp. 146°C.

C21H14O (282) Ber. C 89.36 H 4.69 Gef. C 87.58 H 5.74

Bis[ $\mu$ -carbonyl-(carbonyl)( $\eta^4$ -2,3,4-triphenyl-1,3-butadien-1-on)cobalt](Co - Co) (6): 4.9 g (15 mmol) Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> werden mit 8.2 g (30 mmol) 1,2,3-Triphenylcyclopropen in 250 ml Pentan gelöst und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren und Eindampfen zur Trockne wird in Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 25 × 5.5 cm). Unumgesetztes Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> wird mit Toluol als rote Zone eluiert. Langsames Versetzen des Laufmittels mit Ether bis zum Mischungsverhältnis Toluol/Ether 1:1 ergibt 6 als rote Fraktion. Nach Umkristallisation aus Methylenchlorid/Ether wird das Produkt als dunkelrotes Pulver erhalten. Ausb. 14.6%, Schmp. 135 °C.

C48H32C02O6 (821.8) Ber. C 70.09 H 3.89 Co 14.34 Gef. C 70.43 H 4.40 Co 14.52

### **IR-Spektren**

Für den  $\eta^4$ -Vinylketen-Ligand in den Verbindungen 1-4 und 6 ist eine intensive CO-Valenzschwingung im Bereich 1680 – 1780 cm<sup>-1</sup> charakteristisch (Tab. 4). Auf das Vorliegen eines Isomerengemisches von 6 im gelösten Zustand (6a und 6b) wurde bereits hingewiesen.

1	1960 1978	1940		1700 1720	(KBr) (Cyclohexan)
2	1978	1968	1920	1680	(KBr)
3				1760, 1730 1770	(KBr) (THF)
4				1760, 1740, 1720 1770	(KBr) (THF)
6	2040	2010	1845	1780	(KBr)
6a	2048	2008	1853	*)	(Cyclohexan)
6 b	2046	2000	1843	*)	(Cyclohexan)
5				1700	(KBr)

Tab. 4. Charakteristische IR-Frequenzen (cm<sup>-1</sup>) von 1-6

\*) Bereich < 1800 cm<sup>-1</sup> nicht vermessen.

### NMR-Spektren

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (80 MHz, TMS = 0) zeigen die Verbindungen 1-6 die in Tab. 5 aufgeführten Resonanzen.

Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die Spektren der beiden Isomeren 3 und 4 deutlich. In Verbindung mit den röntgenographischen Ergebnissen ergibt sich eine eindeutige Strukturzuordnung.

Für 6 lassen sich die beiden Isomeren - anders als beim IR-spektroskopischen Befund - nicht erkennen.

			(• pp)	
1	7.36-6.61 (m, 15H);	4.66 (s, 5H);	2.14 (s, 1 H)	(CDCl <sub>3</sub> )
2	7.43-6.93 (m, 15H);	4.84 (s, 5H);	4.6 (s, 1H)	(CDCl <sub>3</sub> )
3	7.14–6.39 (m, 15H);	4.56 (s, 5H);	2.45 (s, 1H)	(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )
4	7.40 – 6.39 (m, 15H);	4.59 (s, 5H);	5.72 (s, 1H)	$(C_6D_6)$
6	7.68–6.43 (m, 30H);		4.28 (s, 2H)	(CDCl <sub>3</sub> )
5	7.51 – 6.80 (m)			(CDCl <sub>3</sub> )
				-

Tab. 5. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 1-6 ( $\delta$  in ppm)

Chem. Ber. 117 (1984)

Brauchbare <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (22.63 MHz) lieferten die isomeren Verbindungen 3 und 4 (Tab. 6). Sie unterscheiden sich weniger deutlich als die entsprechenden <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

	_				
	C(2), C(4)*)	C(3)	Ph	С5Н,	C(1)
3	53.3, 47.4	103.0	141.9-125.7 (10 Sign.)	87.5	226.9
4	55.6, 52.6	99.5	137.6-125.1 (13 Sign.)	86.0	224.3

Tab. 6. <sup>13</sup>C-NMR-Daten von 3 und 4 in CDCl<sub>3</sub> ( $\delta$  in ppm)

\*) Atombezeichnung wie in Abb. 2.

## Röntgenographische Untersuchungen\*'

#### Röntgenstrukturanalyse von 1

1 kristallisiert aus Ether/Hexan in dunkelroten Plättchen.

Kristalldaten: C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>MnO<sub>2</sub>, trikline Raumgruppe  $P\bar{1}$ , a = 904.4(3), b = 1364.2(5), c = 1964.7(8) pm,  $\alpha = 101.04(13)$ ,  $\beta = 99.09(12)$ ,  $\gamma = 111.46(14)^{\circ}$ ,  $V = 2424.3 \cdot 10^{6}$  pm<sup>3</sup>, Z = 4,  $\rho_{ront.} = 1.239$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu$ (Mo- $K_{\alpha}$ ) = 5.85 cm<sup>-1</sup>.

Die Vermessung eines Kristalls  $(0.3 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm})$  auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer (Mo- $K_{\alpha}$ ) bis  $\Theta = 22^{\circ}$  ergab 3736 signifikante [ $F > 3 \sigma(F)$ ] und symmetrieunabhängige Reflexe. Die Struktur wurde mittels Direktmethoden gelöst und bis R = 0.059 verfeinert (Nichtwasserstoffatome anisotrope, H-Atome isotrope Temperaturfaktoren). In Tab. 7 und 8 sind die Atomparameter beider Moleküle der asymmetrischen Einheit enthalten.

Tab. 7. Atomparameter und Temperaturfaktoren  $U_{eq} \cdot 10^{-3}$  von (C<sub>3</sub>Ph<sub>3</sub>HCO)Mn(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)CO (1), Molekül 1.  $U_{eq} = \frac{1}{3} \tilde{U} (\tilde{U}: \text{Spur der diagonalisierten U-Matrix})$ 

Atom	х/в	у/Ъ	z/c	Ueq	Atom	x/a	3/b	<b>ɛ/</b> c	U_4
Ho	0.52915(12)	0.25923(8)	0.92478(5)	39(1)	H(1)	0.78*(5)	0.283(4)	0.868(2)	5(12)
0(1)	0.6649(6)	0.4944(4)	0.9261(3)	42(4)	H(2)	0.313(6)	0.060(4)	0.872(3)	2(16)
0(2)	0.5006(7)	0.2773(6)	0.7782(3)	35(4)	H(3)	0.464(9)	0.088(6)	1.004(4)	66(22)
C(1)	0.6581(7)	0.4098(6)	0.9372(3)	35(4)	H(4)	0.459(8)	0.279(5)	1.066(4)	50(19)
C(2)	0.7586(7)	0.3790(5)	0.9893(3)	38(4)	H(5)	0.303(7)	0.316(5)	0.969(3)	23(19)
C(3)	0.7723(7)	0.2770(5)	0.9680(3)	60(5)	H(6)	0.198(8)	0.186(5)	0.850(4)	50(19)
C(4)	0.7383(8)	0.2315(6)	0.8930(3)	55(3)	H(7)	0.610(8)	0.488(5)	1.068(3)	38(18)
C(5)	0.5112(9)	0.2677(7)	0.8356(4)	90(5)	H(8)	0.725(9)	0.606(6)	1.185(4)	68(25)
C(6)	0.4118(9)	0.2371(6)	1.0108(5)	54(5)	H(9)	0.980(7)	0.631(5)	1.245(3)	25(17)
C(7)	0.4138(9)	0.1356(6)	0.9762(4)	50(5)	H(10)	1.142(9)	0.552(5)	1.205(4)	53(20)
C(8)	0.3267(10)	0.1072(7)	0.9074(5)	55(5)	H(11)	1.031(8)	0.445(5)	1.084(3)	46(20)
C(9)	0.2690(9)	0.1897(7)	0.8953(5)	55(5)	H(12)	0.711(10)	0.254(6)	1.095(4)	65(28)
C(10)	0.3222(10)	0.2663(8)	0.9614(5)	63(5)	H(13)	0.790(10)	0.172(6)	1,180(4)	87(26)
C(11)	0.8173(8)	0.4505(5)	1.0640(3)	39(4)	8(14)	1.009(10)	0.124(6)	1.158(4)	64(27)
C(12)	0.7263(9)	0.5045(6)	1.0948(4)	47(4)	H(15)	1.093(14)	0.102(9)	1.048(6)	156(45)
C(13)	0.7876(11)	0.5738(6)	1.1624(4)	62(5)	H(16)	0.998(8)	0.193(5)	0.971(4)	44(21)
C(14)	0.9387(12)	0,5915(7)	1.2006(5)	58(5)	H(17)	0.596(8)	0.021(5)	0.917(4)	50(20)
C(15)	1.0331(10)	0.5417(7)	1.1720(4)	56(5)	H(18)	0.582(8)	-0.142(5)	0.852(3)	40(19)
C(16)	0.9709(9)	0.4729(6)	1.1039(4)	48(4)	H(19)	0.691(9)	-0.156(7)	0.753(4)	63(24)
C(17)	0.8316(8)	0.2273(5)	1.0219(3)	38(4)	H(20)	0.792(8)	0.006(6)	0.717(4)	41(23)
C(18)	0.7796(10)	0.2242(6)	1.0849(4)	48(4)	H(21)	0.835(8)	0.179(6)	0.778(4)	53(22)
C(19)	0.8494(10)	0.1879(7)	1.1369(4)	67(5)					
C(20)	0.9733(11)	0.1521(8)	1.1249(6)	80(7)					
C(21)	1.0247(10)	0.1529(8)	1.0629(5)	77(6)					
C(22)	0.9536(9)	0.1896(6)	1.0117(4)	52(5)					
c(23)	0.7240(8)	0.1215(5)	0.8554(3)	40(4)					
C(24)	0.6557(9)	0.0267(6)	0.8765(4)	50(5)					
C(25)	0.6435(10)	-0.0734(6)	0.8374(4)	54(5)					
C(26)	0.6991(10)	-0.0811(8)	0.7753(5)	b2(6)					
c(27)	0.7671(11)	0.0109(8)	0.7551(5)	57(6)					
C(28)	0.7792(9)	0.1120(7)	0.7928(4)	52(5)					

<sup>\*)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50571, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 8. Atomparameter und Temperaturfaktoren  $U_{eq} \cdot 10^{-3} \text{ von } (C_3Ph_3HCO)Mn(C_5H_5)CO (1)$ , Molekül 2.  $U_{eq} = \frac{1}{3} \tilde{U} (\tilde{U}: \text{ Spur der diagonalisierten } U-Matrix)$ 

Atom	x/a	у/Ъ	2/c	Ueq.	Atom	x/a	у/ъ	z/c	<b>U</b> q
Mn'	0.65924(13)	0.31250(9)	0.52376(6)	47(1)	H(1)'	0.970(6)	0.407(4)	0.541(2)	2(12)
0(1)'	0.7182(6)	0.5397(4)	0.5131(3)	55(3)	8(2)*	0.373(8)	0.177(5)	0.407(4)	52(21)
0(2)'	0.8471(8)	0.4785(6)	0.6588(3)	91(5)	H(3)'	0.540(8)	0.082(6)	0.466(4)	60(22)
C(1)'	0.7109(8)	0.4462(6)	0.5000(3)	40(4)	H(4)'	0-617(9)	0.144(6)	0.600(4)	67(24)
c(2)'	0.7317(8)	0.3772(5)	0.4385(3)	39(4)	H(5)'	0.510(13)	0.299(9)	0.632(6)	128(45)
C(3)'	0.8166(7)	0.3096(5)	0.4537(3)	33(4)	H(6)'	0.358(8)	0.313(6)	0.515(4)	57(22)
C(4)'	0.9110(8)	0.3361(6)	0.5236(4)	36(4)	H(7)'	0.424(10)	0.370(6)	0.400(4)	97(27)
0(5)'	0.7757(11)	0.4126(8)	0.6063(4)	70(6)	B(8)'	0.313(8)	0.383(5)	0.289(3)	36(18)
C(6)'	0.4215(9)	0.1928(7)	0.4623(5)	62(5)	H(9)'	0.437(10)	0.379(6)	0.188(4)	73(25)
C(7)'	0.5141(10)	0.1386(7)	0.4923(6)	67(6)	H(10)'	0,702(9)	0.384(6)	0.205(4)	58(24)
C(8)'	0.5580(12)	0.1763(8)	0.5658(6)	84(7)	H(11)'	0.823(11)	0.366(7)	0.314(4)	87(29)
C(9)'	0.4873(12)	0.2538(10)	0.5837(6)	86(7)	H(12)'	0.570(9)	0.126(5)	0.358(3)	52(21)
C(10)'	0.4064(10)	0.2635(8)	0.5212(6)	75(6)	H(13)'	0.606(8)	0.011(5)	0.261(3)	45(19)
C(11)'	0.6386(8)	0.3703(5)	0.3671(3)	40(4)	H(14)'	0.837(8)	-0.001(5)	0.247(4)	60(20)
C(12)'	0.4927(10)	0.3863(6)	0.3589(4)	53(5)	H(15)'	1.104(9)	0.159(5)	0.325(3)	54(20)
C(13)'	0.4179(12)	0.3909(7)	0.2930(5)	66(5)	H(16)'	1.081(9)	0.281(6)	0_423(4)	65(22)
C(14)'	0.4850(13)	0.3832(7)	0.2359(5)	74(6)	H(17)'	0.837(8)	0.119(5)	0.490(4)	53(20)
C(15)'	0.6323(11)	0.3705(6)	0.2435(4)	60(5)	H(18)'	0.932(8)	0.027(6)	0.564(3)	39(21)
C(16)'	0.7080(10)	0.3641(6)	0.3082(4)	51(5)	H(19)'	1.165(8)	0.120(6)	0,666(4)	47(21)
C(17)'	0.8185(8)	0.2202(5)	0.3957(3)	41(4)	H(20)'	1.266(8)	0.301(5)	0.692(4)	46(19)
C(18)'	0.6795(9)	0.1376(6)	0.3486(4)	44(4)	H(21)'	1.146(7)	0.391(5)	0.627(3)	22(19)
C(19)'	0.6937(11)	0,0586(6)	0.2958(4)	50(5)					· · · · ·
C(20)'	0.8474(11)	0.0652(7)	0.2892(4)	61(5)					
C(21)'	0.9827(11)	0.1464(7)	0.3339(4)	62(5)					
C(22)'	0.9715(9)	0.2262(6)	0.3879(4)	48(5)					
C(23)'	0.9789(9)	0.2683(6)	0.5563(4)	48(4)					
C(24)'	0.9176(10)	0.1554(7)	0.5367(5)	61(5)					
C(25)'	0.9844(14)	0.0986(9)	0.5744(6)	81(7)					
C(26)'	1.1134(13)	0.1523(9)	0.6335(5)	80(7)					
C(27)'	1.1753(11)	0,2641(9)	0.6532(5)	70(6)					
0(28)1	1.1116(10)	0.3212(8)	0.6171(4)	49(5)					

#### Röntgenstrukturanalyse von 3

Dunkelrote Primen von 3 wurden aus Toluol/Hexan erhalten. Kristalldaten:  $C_{27}H_{21}$ CoO, monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ , a = 1339.7(8), b = 876.6(3), c = 1712.4(14) pm,  $\beta = 95.77(5)^\circ$ ,  $V = 2000.2 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, Z = 4,  $\rho_{ront.} = 1.394$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu$ (Mo- $K_r$ ) = 8.69 cm<sup>-1</sup>.

Tab. 9. Atomparameter und Temperaturfaktoren  $U_{eq} \cdot 10^{-3}$  von  $(C_3Ph_3HCO)Co(C_5H_5)$  (3).  $U_{eq} = \frac{1}{3} \tilde{U}(\tilde{U}: \text{Spur der diagonalisierten U-Matrix})$ 

Atom	x/a	y/b	z/c	u <sup>ed</sup>	Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq
Co	0.2270(1)	0.3769(1)	-0.0562(1)	37(1)	H(4)	0.146(3)	0.410(5)	0.069(3)	20(13)
0	0.0120(3)	0.4045(5)	-0.0949(2)	48(3)	H(5)	0.246(4)	0.677(6)	-0.077(3)	42(14)
C(1)	0.0905(4)	0.3494(7)	-0.0676(3)	38(3)	H(6)	0.400(7)	0.538(11)	-0,002(5)	120(36)
C(5)	0.1305(4)	0.2047(6)	-0.0398(3)	34(4)	8(7)	0.411(4)	0.302(7)	-0.079(4)	65(20)
C(3)	0.2031(4)	0.2208(6)	0.0255(3)	32(3)	H(8)	0.295(6)	0.289(9)	-0.191(5)	102(28)
C(4)	0.2058(4)	0.3649(7)	0.0629(3)	38(3)	H(9)	0.193(5)	0.524(8)	-0.193(4)	77(23)
C(5)	0.2770(5)	0.5837(7)	-0.0923(4)	57(4)	H(21)	0.078(4)	0.135(7)	-0.190(3)	40(15)
C(6)	0.3573(5)	0.5105(9)	-0.0516(5)	63(5)	H(22)	0.011(6)	-0.064(9)	-0.250(5)	95(26)
C(7)	0.3739(5)	0.3747(11)	-0.0911(5)	77(5)	H(23)	-0.003(4)	-0.287(7)	-0.181(3)	47(17)
C(8)	0.3023(7)	0.3627(9)	-0.1561(5)	74(5)	H(24)	0.056(4)	-0.302(7)	-0,051(3)	53(17)
c(9)	0.2429(6)	0.4953(9)	-0.1571(4)	63(5)	H(25)	0.108(4)	-0.077(6)	0.012(3)	50(15)
C(20)	0.0991(4)	0.0611(7)	-0.0817(3)	53(4)	H(31)	0.333(3)	0.055(5)	-0.049(2)	20(12)
0(21)	0.0684(5)	0.0635(8)	-0.1604(4)	60(5)	H(32)	0.428(3)	-0,160(6)	0.004(3)	42(14)
C(22)	0.0323(6)	-0.0694(9)	-0.1982(4)	56(4)	H(33)	0.412(4)	-0.249(7)	0.119(3)	53(16)
C(23)	0.0254(5)	-0.2031(8)	-0.1568(4)	44(4)	H(34)	0.313(4)	-0.139(7)	0.209(3)	72(18)
C(24)	0.0560(4)	-0.2034(7)	-0.0778(4)	41(3)	H(35)	0.219(4)	0.086(7)	0.161(3)	62(19)
C(25)	0.0925(4)	-0.0742(7)	-0.0402(3)	34(3)	H(41)	0.403(4)	0.311(7)	0.098(3)	52(18)
C(30)	0.2683(4)	0.0912(6)	0.0525(3)	35(3)	H(42)	0.503(4)	0.383(7)	0.200(3)	49(16)
0(31)	0.3319(4)	0.0185(7)	0.0048(3)	41(3)	H(43)	0.455(5)	0.536(8)	0.303(4)	83(22)
0(32)	0.3868(4)	-0.1075(8)	0.0318(4)	37(4)	H(44)	0.289(5)	0.612(8)	0.295(4)	83(22)
0(33)	0.3789(5)	-0.1621(7)	0.1063(4)	55(4)	H(45)	0.177(4)	0.541(6)	0.180(3)	46(15)
C(34)	0.3182(5)	-0.0916(8)	0.1538(4)	53(4)					
0(35)	0.2644(5)	0.0352(7)	0.1286(3)	45(4)					
C(40)	0.2794(4)	0.4142(6)	0.1274(3)	38(3)					
C(41)	0.3812(4)	0.3700(8)	0.1348(4)	49(4)					
C(42)	0.4434(5)	0.4169(9)	0.1996(5)	61(5)					
C(43)	0.4098(6)	0.5042(9)	0.2573(4)	66(5)					
C(44)	0.3117(6)	0.5473(9)	0.2504(4)	67(5)					
C(45)	0.2473(5)	0.5043(7)	0.1857(4)	49(4)					

Chem. Ber. 117 (1984)

Die Strukturbestimmung erfolgte wie oben beschrieben mit 2248 Reflexen ( $\Theta = 25^{\circ}$ ) bis R = 0.055. – Tab. 9 enthält die Atomparameter.

#### Röntgenstrukturanalyse von 5

Orangefarbene Rhomben aus Hexan-Lösung.

*Kristalldaten:*  $C_{21}H_{14}O$ , monokline Raumgruppe  $P_{2_1}/n$ , a = 945.6(11), b = 1715.2(16), c = 987.4(11) pm,  $\beta = 111.0(8)^\circ$ ,  $V = 1495.0 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, Z = 4,  $\rho_{ront.} = 1.25$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu$ (Mo- $K_{\alpha}$ ) = 0.40 cm<sup>-1</sup>.

Mit 1818 Reflexen ( $\Theta = 24^\circ$ ) konnte die Struktur bis R = 0.077 verfeinert werden (C und O anisotrope, H isotrope Temperaturfaktoren). Atomparameter in Tab. 10.

Tab. 10. Atomparameter und Temperaturfaktoren  $U_{eq} \cdot 10^{-3}$  von 2,3-Diphenyl-1-indenon (5).  $U_{eq} = \frac{1}{3} \tilde{U}(\tilde{U}: \text{Spur der diagonalisierten } U-\text{Matrix})$ 

Atom	x/a	3/0	z/c	Ueq	Atom	x/a	3/6	s/c	U.ed
0(1)	0,3106(4)	0.4191(2)	-0.0755(3)	27(2)	H(4)	-0.165(4)	0.364(2)	0.117(3)	58(9)
C(1)	0.2322(5)	0.4051(3)	-0.0070(4)	56(3)	H(5)	-0.333(4)	0.394(2)	-0.103(3)	68(9)
C(2)	0.2822(5)	0.3816(2)	0.1504(4)	51(2)	B(6)	-0.263(4)	0.434(2)	-0.297(3)	83(9)
C(3)	0.1585(5)	0,3668(2)	0.1840(4)	52(2)	B(7)	-0.004(3)	0.442(2)	-0.269(3)	63(9)
C(4)	-0.1304(5)	0.3783(3)	0.0392(5)	65(3)	8(21)	0.508(4)	q. 475(2)	0,169(3)	66(9)
0(5)	-0.2549(5)	0.4003(3)	-0.0967(5)	20(3)	R(22)	0.762(4)	0.470(2)	0.306(3)	72(9)
0(6)	-0.1914(6)	0.4226(3)	-0.2080(5)	20(3)	8(23)	0.830(4)	0.369(2)	0.462(3)	88(9)
C(7)	-0.0398(6)	0.4257(3)	-0.1918(4)	68(3)	8(24)	0.675(4)	0.271(2)	0.489(3)	73(10)
C(A)	0.0647(5)	0,4053(2)	-0.0581(4)	57(3)	B(25)	0.438(4)	0.278(2)	0.351(3)	52(9)
0(9)	0.0195(5)	0.3816(2)	0.0547(4)	54(3)	B(31)	0.283(3)	0.431(2)	0.447(3)	48(9)
C(20)	0.4426(5)	0.3760(2)	0.2411(4)	52(2)	B(32)	0.268(4)	0.396(2)	0.660(3)	77(9)
C(2-)	0.5425(5)	0.4509(3)	0.2262(4)	67(3)	8(35)	0.139(4)	0.266(2)	0.668(4)	85(10)
C(22)	0.6940(5)	0.4283(3)	0.3142(5)	74(3)	8(34)	0.018(4)	0.207(2)	0.471(2)	75(9)
C(23)	0.7433(5)	0.3708(4)	0.4157(5)	72(3)	H(35)	0.006(4)	0.244(2)	0.242(3)	70(9)
C(24)	0,6486(6)	0.3150(5)	0.4311(5)	73(3)					
C(25)	0.4961(5)	0.3173(3)	0.3430(4)	62(3)					
C(30)	0.1516(5)	0.3425(2)	0.3251(4)	54(2)					
C(31)	0.2333(5)	0.2823(3)	0.4504(4)	66(3)					
C(32)	0.2288(6)	0.3575(3)	0,5821(4)	80(3)					
C(35)	0.1475(7)	0.2952(4)	0,5899(6)	95(4)					
C(34)	0.0644(6)	0.2543(3)	0.4673(7)	89(4)					
C(35)	0.0650(5)	0,2794(3)	0.3326(5)	68(3)					

- <sup>1)</sup> J. P. Visser, A. J. Schipprijn und J. Lukas, J. Organomet. Chem. 47, 433 (1973); J. J. DeBoer und D. Bright, J. Chem. Soc. D 1975, 662.
- <sup>2)</sup> G. Dettlaf, U. Behrens und E. Weiss, Chem. Ber. 111, 3019 (1978).
- <sup>3)</sup> J. Klimes und E. Weiss, Chem. Ber. 115, 2606 (1982).
- <sup>4)</sup> H. Dürr, Liebigs Ann. Chem. 723, 102 (1969).
- <sup>5)</sup> P. Binger, B. Cetinkaya und C. Krüger, J. Organomet. Chem. 159, 63 (1978).
- <sup>6)</sup> W. A. Herrmann, J. Plank, M. L. Žiegler und K. Weidenhammer, J. Am. Chem. Soc. 101, 3133 (1979).
- 7) R. Breslow und P. Dowd, J. Am. Chem. Soc. 85, 2729 (1963).
- <sup>8)</sup> R. P. M. Werner, A. H. Filbey und S. A. Manastyrskyj, Inorg. Chem. 3, 298 (1964).
- <sup>9)</sup> M. D. Rausch und R. A. Genetti, J. Org. Chem. 35, 3888 (1977).