

# Verknüpfung von Cyanamiden mit einem Carbinliganden – Bildung von $\eta^2$ -(C,N)-Imidazolium- und Ansa-Carben-Komplexen<sup>☆</sup>

Helmut Fischer\* und Carsten Troll

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz,  
Postfach 5560 M727, D-78434 Konstanz

Eingegangen am 6. Mai 1993

**Key Words:** Imidazolium manganese complexes / Carbene complexes / Cyclization / Carbyne manganese complexes, cationic / Cyanamides

## Coupling of Cyanamides with a Carbyne Ligand – Formation of $\eta^2$ -(C,N)-Imidazolium Complexes and Ansa-Carbene Complexes<sup>†</sup>

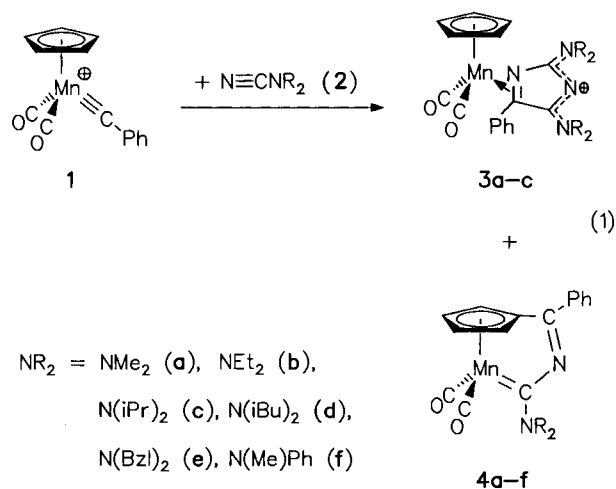
Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(phenylcarbyne)manganese complexes  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CPh}]^+\text{X}^-$  (**1-X**) ( $\text{X} = \text{BF}_4, \text{BCl}_4$ ) react with dimethyl- (**2a**), diethyl- (**2b**), and diisopropylcyanamide (**2c**) in five-fold excess by a head-to-tail cyclization of two cyanamides with the carbyne ligand to give  $\eta^2$ -(C,N)-imidazolium complexes (**3a-c-X**). As byproducts ansa-amino(alkylideneamino)carbene complexes (**4a-c**) are formed in which a  $\text{N}=\text{C}(\text{Ph})$  group bridges the carbene carbon and the Cp ring.

With increasing excess of the cyanamide the product ratio **3-X**: **4** increases. Among the products of the reaction of **1-X** with the cyanamides  $\text{N}\equiv\text{CNR}_2$  [ $\text{NR}_2 = \text{N}(\text{iBu})_2, \text{N}(\text{Bzl})_2, \text{N}(\text{Me})\text{Ph}$ ] no imidazolium complexes **3-X** are detected, only ansa-carbene complexes **4** are isolated.  $\text{PMe}_3/\text{H}_2\text{O}$  or pyridine/ $\text{H}_2\text{O}$  displaces the heterocyclic ligand from **3a-BF<sub>4</sub>**. The structure of **3a-BF<sub>4</sub>** is established by an X-ray analysis.

Übergangsmetallcarben-Komplexe lassen sich in vielfältiger Weise als Synthone für den Aufbau von Carbo- und Heterocyclen verwenden<sup>[1]</sup>. Im Gegensatz dazu ist über eine entsprechende Nutzung von Carbin-Komplexen in der Organischen Synthese noch wenig bekannt<sup>[2]</sup>. In den letzten Jahren wurde vor allem die Verwendbarkeit von Carbin-Komplexen für die Synthese von Clustern<sup>[3]</sup> und die metallzentrierte Kupplung von Carbin- mit  $\text{CO}$ -<sup>[4]</sup>, Isocyanid-<sup>[5]</sup> oder einem weiteren Carbin-Liganden<sup>[6]</sup> unter Bildung von Ketenyl- oder Alkin-Liganden studiert. Eingehend untersucht wurden auch die Reaktionen von kationischen Carbin-Komplexen wie z.B.  $[(\text{CO})_5\text{Cr}\equiv\text{CNET}_2]^+$  oder  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C-Aryl}]^+$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) mit neutralen oder anionischen Nucleophilen, die unter Addition des Nucleophils an das Carbin-Kohlenstoffatom zu Carben-Komplexen führt. Ungewöhnliche Ansa-Carben-Komplexe entstehen bei der Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C-Aryl}]^+$  ( $\text{Aryl} = \text{Ph}, \text{Tol}$ ) mit Iminen  $\text{R}'\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}$  [ $\text{R}' = \text{Me}, -\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}$ ], als Folge einer Insertion des Imins zwischen dem Carbenkohlenstoffatom und einem C-Atom des  $\text{C}_5\text{R}_5$ -Ringes und formaler Eliminierung von  $\text{R}^+$  aus dem Ring<sup>[7]</sup>. Diese Komplexe weisen eine gesättigte  $\text{R}'\text{N}-\text{C}(\text{Ph})\text{H}$ -Brücke zwischen dem Carben- und einem Ring-Kohlenstoffatom auf. Vergleichbare Ansa-Carben-Komplexe, allerdings mit einer ungesättigten  $\text{N}=\text{C}(\text{Aryl})$ -Brücke, werden bei der Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C-Ph}]^+$  mit Organocyanamiden  $\text{N}\equiv\text{CNR}_2$  (im Verhältnis 1:1 bis 1:2) in einer Additions-/Umlagerungs-/ $\text{R}^+$ -Eliminierungsreaktion gebildet<sup>[8]</sup>. Wir berichten nun über den Einbau eines Carbinliganden in einen Heterocyclen und über die Konkurrenz zwischen Ansa-Carben-Komplex- und Heterocyclen-Bildung.

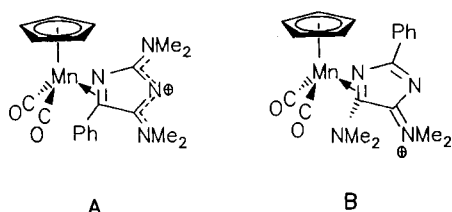
## Präparative Ergebnisse

Das Carbin-Komplex-Kation **1** reagiert bereits bei  $-30^\circ\text{C}$  beim Versetzen mit einem ca. 5fachen Überschuß von Dimethylcyanamid (**2a**). Hauptprodukt der Reaktion ist das Imidazolium-Komplex-Kation **3a**, das sich mit Diethylether als **3a-BF<sub>4</sub>** aus der Reaktionslösung ausfällen läßt. Als Nebenprodukt entsteht der Ansa-Carben-Komplex **4a**<sup>[8]</sup> (Gl. 1). Im Gegensatz dazu ist **4a** bei Verwendung eines nur geringen **2a**-Überschusses (**2a**:**1-BF<sub>4</sub>** ca. 1.2:1) das Hauptprodukt, während **3a** nur in Spuren gebildet wird. Mit steigendem Cyanamid-Überschuß verschiebt sich das Produktverhältnis zunehmend zugunsten von **3a**.



Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3a-BF<sub>4</sub>** folgt, daß zwei Dimethylcyanamid-Einheiten in den Komplex eingebaut

wurden. Die vier Methylgruppen sind magnetisch nicht äquivalent. Die Cyclopentadienylprotonen erscheinen als Singulett, der Ring wurde also nicht, wie in **4a**, angegriffen. Das IR-Spektrum, das zwei  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen aufweist, läßt auf das Vorliegen einer  $\text{M}(\text{CO})_2$ -Gruppe schließen. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt zusätzlich zu den Resonanzen für die vier Me-Gruppen, die Ph-Gruppe und den Cp-Liganden zwei Tieffeldsignale ( $\delta = 179.5$  und  $184.2$ ) sowie ein weiteres Signal bei  $\delta = 82.1$ . Die beiden CO-Liganden sind nicht äquivalent, man beobachtet zwei getrennte Resonanzen. Diese spektroskopischen Daten sprechen für die Struktur **A**, Struktur **B** kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Von **3a-BF<sub>4</sub>** wurde daher eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (siehe unten), sie bestätigt den Strukturvorschlag **A**.

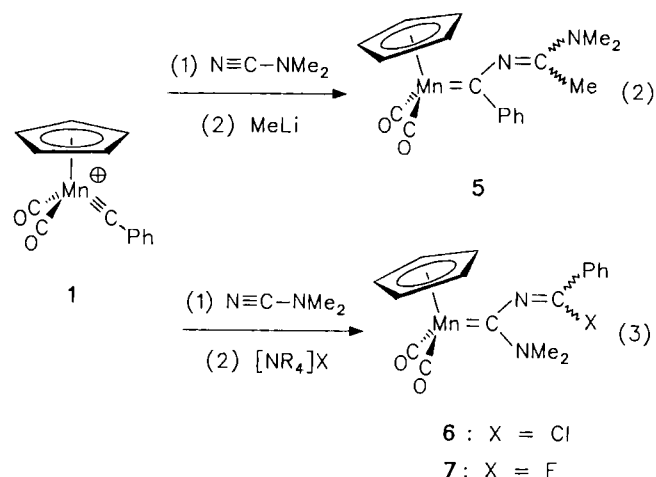


Die Reaktionen von **1-BCl<sub>4</sub>** mit **2b** und von **1-BF<sub>4</sub>** mit **2c** verlaufen analog unter Bildung von **3b-BCl<sub>4</sub>** und **4b** bzw. **3c-BF<sub>4</sub>** und **4c**. Unter gleichen Reaktionsbedingungen nimmt die Ausbeute an **3** mit steigendem Raumbedarf des Cyanamidsubstituenten ab. Im Gegensatz zu den Reaktionen mit **2b, c** lassen sich bei den Umsetzungen von **1-BF<sub>4</sub>** mit den Cyanamiden **2d-f** keine dem Kation **3a** vergleichbaren Produkte nachweisen. Es entstehen vielmehr, auch bei einem größeren Cyanamid-Überschuß, nur die Carben-Komplexe **4d-f**. Die Spektren von **3b, c** sind vergleichbar mit denen von **3a**, die von **4b-f** mit denen von **4a**. Es können daher analoge Strukturen angenommen werden.

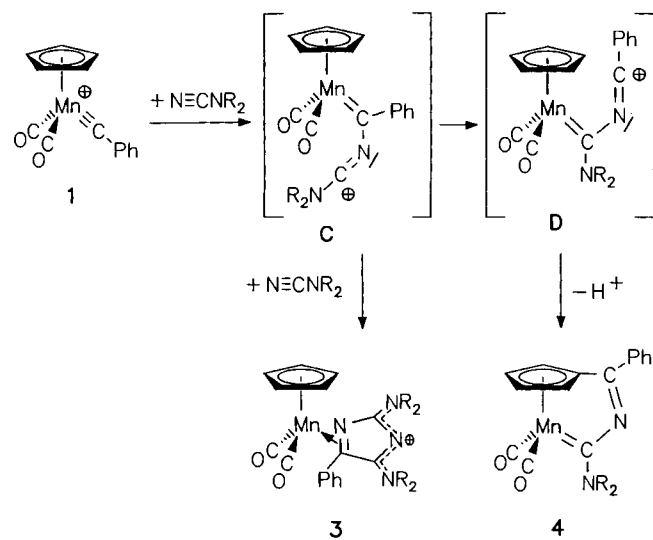
Es liegt nahe, sowohl für die Bildung der Ansa-Carben-Komplexe **4** als auch von **3** einen gemeinsamen ersten Reak-

tionsschritt – eine nucleophile Addition des Cyanamids an das Carbin-Kohlenstoffatom – anzunehmen (Schema 1).

Für die Addition von anionischen und neutralen Nucleophilen an kationische Carbin-Komplexe sind viele Beispiele bekannt<sup>[2b]</sup>. Das Addukt **C** kann sich dann entweder in einer 1,3-Wanderung des  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragment in **D** (dem Benzonitril-Addukt eines Aminocarbin-Komplexes) umlagern, das dann unter elektrophilem Angriff des  $(\text{Ph})\text{C}$ -Atoms am Cp-Ring und  $\text{H}^+$ -Abspaltung die Komplexe **4** liefert. Ein elektrophiler Angriff des  $(\text{R}_2\text{N})\text{C}$ -Atoms in **C** am Cp-Ring und nachfolgende  $\text{H}^+$ -Eliminierung würde zu einem Ansa-Carben-Komplex führen, in dem die Positionen von Ph und  $\text{NR}_2$  vertauscht sind. Dieses Isomer läßt sich unter den Produkten nicht nachweisen. Dieser Befund wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß das carbokationische Zentrum in **C** durch  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem benachbarten  $\text{R}_2\text{N}$ -Atom stabilisiert wird. Die Geschwindigkeit eines elektrophilen Angriffs des  $(\text{R}_2\text{N})\text{C}$ -Atoms am Cp-Ring dürfte daher nur gering sein, die als Konkurrenzreaktion ablaufende Umlagerung  $\text{C} \rightarrow \text{D}$  dominiert.



Schema 1



Alternativ zur Umlagerung kann das Kation **C** bei einem Cyanamid-Überschuß in einem bimolekularen Reaktionsschritt ein weiteres Molekül **2** addieren und das Addukt dann zu **3** cyclisieren. Damit würde sich die beobachtete Verschiebung des Produktverhältnisses zugunsten von **3** mit zunehmendem Überschuß an **2** erklären. Eine Addition von **2** an das Kation **D** und nachfolgende Cyclisierung kann ausgeschlossen werden. Dies würde zu Kationen des Typs **B** führen. Diese können nicht beobachtet werden. Die 1,3-Wanderung ( $\text{C} \rightarrow \text{D}$ ) verläuft offensichtlich wesentlich langsamer als die Addition von **2** an **1-BF<sub>4</sub>**. Für die Bildung einer – relativ langlebigen – Zwischenstufe (wahrscheinlich **C**) beim Versetzen einer Lösung von **1-BF<sub>4</sub>** mit einer äquimolaren Menge von **2a** gibt es IR-spektroskopische Hinweise<sup>[8]</sup>.

Die Zwischenstufe **C** läßt sich mit  $\text{LiMe}$  abfangen. Versetzt man eine Lösung von **1-BCl<sub>4</sub>** bei  $-40^\circ\text{C}$  mit einem ca. 10proz. Überschuß an **2a** und nach ca. 30 Minuten bei  $-50^\circ\text{C}$  mit einer  $\text{LiMe}$ -Lösung im Überschuß, dann läßt sich aus der Reaktionslösung der Carben-Komplex **5** isolie-

ren (Gl. 2). **5** entsteht durch Addition vom  $\text{Me}^-$  an das  $\text{CNMe}_2$ -Kohlenstoffatom von **C**.

Versetzt man hingegen eine Lösung von **1-BCl<sub>4</sub>/2a** bei  $-35^\circ\text{C}$  mit einem drei- bzw. vierfachen Überschuß von  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$  bzw.  $[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$  und erwärmt langsam auf  $0^\circ\text{C}$ , dann lassen sich in geringer Ausbeute die Komplexe **6** bzw. **7** isolieren (Gl. 3). Diese Komplexe entstehen bei der Addition von  $\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) an die Zwischenstufe **D**. Die 1,3-Wanderung ( $\text{C} \rightarrow \text{D}$ ) erfolgt somit schneller als der nachfolgende electrocycliche Angriff am Ring.

Die Addition von  $\text{Me}^-$  an das  $(\text{Me}_2\text{N})\text{C}$ -Atom zu **5** bzw. von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{F}^-$  an das  $(\text{Ph})\text{C}$ -Atom zu **6** bzw. **7** folgt aus den NMR-Spektren. **5** weist sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nur jeweils ein Signal für die NMe-Gruppen auf, und die Resonanz des Carben-Kohlenstoffatoms liegt im für Amino-<sup>[9]</sup> und [(Alkylidenamino)carben]dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan-Komplexe<sup>[10]</sup> typischen Bereich ( $\delta = 265 - 295$ ). Im Gegensatz dazu beobachtet man bei **6** und **7** aufgrund der partiellen C(Carben)-NMe<sub>2</sub>-Doppelbindung jeweils zwei Me-Resonanzen im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum und das C(Carben)-Signal ist mit  $\delta = 244.9$  (**6**) bzw.  $249.7$  (**7**) gegenüber **5** stark hochfeldverschoben.

#### Molekülstruktur von **3a-BF<sub>4</sub>**

Die wichtigsten Abstände und Winkel von **3a-BF<sub>4</sub>** und **3b-PF<sub>6</sub>** sind in beiden Verbindungen im Rahmen der Fehlergrenzen gleich. Auf eine Beschreibung der Struktur von

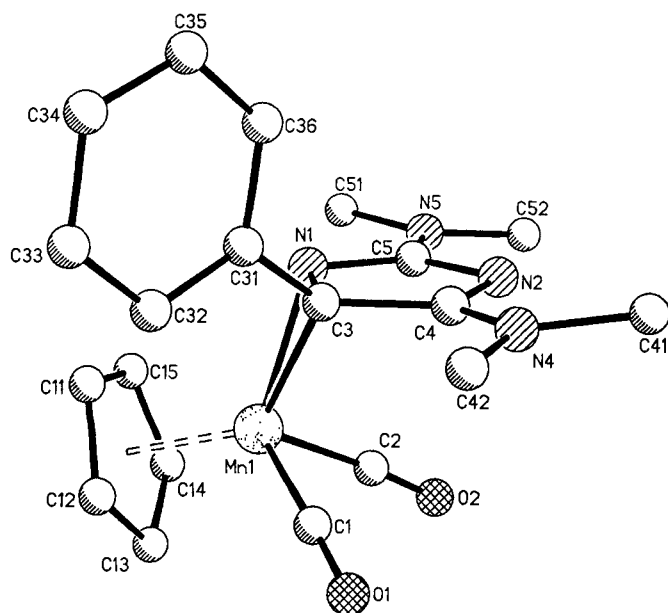
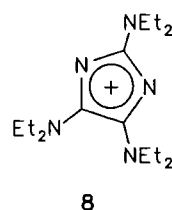


Abb. 1. Struktur des Kations von **3a-BF<sub>4</sub>** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Abstände, Winkel und Diederwinkel ( $[\text{\AA}]$  bzw.  $[\circ]$ , Standardabweichungen in Klammern): Mn–C(3) 2.147(3), Mn–N(1) 2.048(3), C(3)–N(1) 1.386(4), C(3)–C(4) 1.511(5), C(4)–N(2) 1.348(5), C(4)–N(4) 1.319(4), N(2)–C(5) 1.338(4), C(5)–N(1) 1.409(5), C(5)–N(5) 1.321(4); N(1)–Mn–C(3) 38.5(1), Mn–C(3)–N(1) 66.9(2), Mn–C(3)–C(31) 120.8(2), N(1)–C(3)–C(4) 104.6(3), C(3)–N(1)–C(5) 104.2(3), C(4)–N(2)–C(5) 103.9(3); Diederwinkel C(5)–N(1)–C(3)–C(4) 2.5, C(4)–N(2)–C(5)–N(1) 2.0, C(5)–N(1)–C(3)–Mn 108.2

**3b-PF<sub>6</sub>** wird daher verzichtet. Wie Abb. 1 zeigt, liegt in **3a** ein an ein  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]$ -Fragment  $\eta^2$ -(C,N)-gebundener, nahezu planarer  $\text{C}_3\text{N}_2$ -Heterocyclus vor [Diederwinkel C(4)–N(2)–C(5)–N(1)  $2.0^\circ$ ], der durch Kopf-Schwanz-Cyclisierung zweier  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppierungen von **2a** mit dem Carbin-Kohlenstoffatom von **1** gebildet wurde. In der Ringebene liegen auch die N- und C-Atome der beiden Dimethylamino-Substituenten, während Ring- und Metallacyclus-Ebene [Mn, C(3), N(1)] stark gegeneinander geneigt sind (Interplanarwinkel  $109.7^\circ$ ).

**3a** kann als Mangan-Komplex eines 1,3-Diazacyclopentadienyl-Kations aufgefaßt werden<sup>[11]</sup>. Im Gegensatz zu freien Diazacyclopentadienyl-Kationen wie z. B. **8**<sup>[12]</sup> ist die  $\pi$ -Elektronendelokalisation im Heterocyclus von **3a** als Folge der Koordination von C(3)–N(1) an das Manganatom stark gestört. Während die C–N-Abstände zwischen den Atomen N(4), C(4), N(2), C(5) und N(5) nur geringfügig voneinander abweichen [ $1.333(15)$   $\text{\AA}$  in **3a**;  $1.366(3) - 1.377(3)$   $\text{\AA}$  im Tetraaminodiazapentalen-Kation **9**<sup>[13]</sup>] ist die C(3)–N(1)-Bindung deutlich länger und nur wenig kürzer als in den  $\eta^2$ -Alkylidenamino-Komplexen des Titans<sup>[14]</sup>, Vanadiums<sup>[15]</sup> bzw. Wolframs<sup>[16]</sup>. Eine weitere Konsequenz der Koordination und der damit verbundenen Umhybridisierung der Atome N(1) und C(3) von  $\text{sp}^2$  nach  $\text{sp}^3$  ist die signifikante Aufweitung der Bindungen C(3)–C(4) und N(1)–C(5). Die Abstände im Heterocyclus von **3a** entsprechen daher eher den Werten, die für die Kombination eines Metall-koordinierten Azomethins mit einem 2-Azavinamidinium-Ions<sup>[17]</sup> zu erwarten sind, als denjenigen für 1,3-Diazacyclopentadienyl-Kationen.



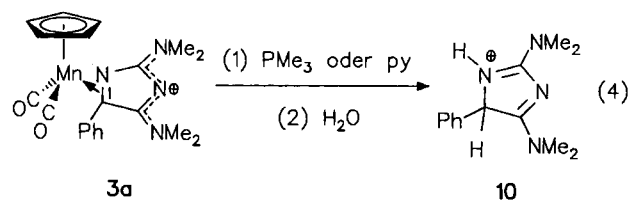
8



9

#### Abspaltung des Imidazolium-Kations aus **3a-BF<sub>4</sub>**

Die Salze **3a,c-BF<sub>4</sub>** und **3b-PF<sub>6</sub>** sind an der Luft und bei Raumtemperatur beständig. Sie zersetzen sich erst oberhalb von  $100^\circ\text{C}$ . Die Abspaltbarkeit des Imidazolium-Liganden aus **3a-c** wurde stellvertretend anhand von **3a-BF<sub>4</sub>** untersucht. Mit  $\text{PMe}_3$  im Überschuß oder beim Erwärmen mit Pyridin reagiert **3a-BF<sub>4</sub>** zu  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnL}$  ( $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{py}$ ). Mit  $\text{H}_2\text{O}$  läßt sich aus dem Reaktionsgemisch das Imidazoliumsalz **10-BF<sub>4</sub>** isolieren (Gl. 4).



3a

10

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Baden-Württemberg

(Schwerpunkt „Metallzentrierte Substrattransformationen“) für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss unter Schutzgas (N<sub>2</sub> bzw. Argon) durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (CaH<sub>2</sub>, Na, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) und ebenso wie das für die Chromatographie verwendete Flash-Kieselgel (Fa. J. T. Baker) mit N<sub>2</sub> gesättigt. — Die Ausbeuten beziehen sich auf isolierte, reine Substanzen und sind nicht optimiert. Die Ausgangskomplexe **1-BF<sub>4</sub>**<sup>[18]</sup> und **1-BCl<sub>4</sub>**<sup>[19]</sup> sowie die Cyanamide **2c**<sup>[20]</sup>, **2d**, **2e** und **2f**<sup>[21]</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt, **2a** und **2b** waren handelsübliche Produkte. **1-BF<sub>4</sub>** wurde vor den jeweiligen Umsetzungen frisch aus Cp(CO)<sub>2</sub>Mn=C(Ph)OMe und BF<sub>3</sub> bereitet. — IR: FT-IR-Spektrometer, Fa. Bio-Rad. — UV/Vis: Perkin-Elmer-Lambda 15-Spektrophotometer. — <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WM 250, Bruker AC 250. Die Resonanzen sind, wenn nicht anders angegeben, auf TMS bezogen. — <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WM 250. — MS: Varian MAT 312.

1.  $\eta^2$ -[2,4-Bis(dimethylamino)-5-phenylimidazolium]dicarbonyl-(cyclopentadienyl)mangan-tetrafluoroborat (**3a-BF<sub>4</sub>**): Eine Lösung von 3.4 g (6.4 mmol) **1-BF<sub>4</sub>** in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei -30 °C mit 2.5 ml (32 mmol) Dimethylcyanamid (**2a**) versetzt. Die Farbe der Lösung schlägt sofort von Bernsteinfarben nach Rubinrot um. Durch Zugabe von 50 ml Diethylether wird der gebildete Komplex **3a-BF<sub>4</sub>** gefällt. Die Etherphase, die überschüssiges **2a** und den als Nebenprodukt entstehenden Komplex **4a** (Identifizierung durch spektroskopischen Vergleich mit bereits früher hergestellten **4a**<sup>[8])</sup> enthält, wird dekantiert. Der rotbraune Rückstand wird nochmals mit 20 ml Ether gewaschen und dann im Hochvak. getrocknet. Nach Kristallisation aus 15 ml Aceton, das mit 20 ml Ether überschichtet wird, erhält man **3a-BF<sub>4</sub>** in rubinroten Kristallen. Ausb. 1.4 g (44%, bez. auf **1-BF<sub>4</sub>**), Schmp. 152 °C (Zers.). — IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO})$ :  $\tilde{\nu} = 2011 \text{ cm}^{-1}$  s, 1964 s. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 22 °C):  $\delta = 3.31, 3.34, 3.57, 3.69$  (4 s, NMe), 5.36 (s, Cp), 7.4–7.9 (m, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 0 °C):  $\delta = 38.6, 39.1, 40.9, 42.9$  (Me), 82.1 (CPh), 92.9 (Cp), 128.2, 129.1, 131.7, 136.0 (Ph), 179.5 (=C–C), 184.2 (=N–C), 226.7, 232.6 (CO). — C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>BF<sub>4</sub>MnN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (492.2): ber. C 48.81, H 4.51, N 11.38; gef. C 48.60, H 4.58, N 11.37.

2.  $\eta^2$ -[2,4-Bis(diethylamino)-5-phenylimidazolium]dicarbonyl-(cyclopentadienyl)mangan-hexafluorophosphat (**3b-PF<sub>6</sub>**): Eine Lösung von 1.5 g (3.6 mmol) **1-BCl<sub>4</sub>** in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird wie bei 1. mit 2.0 ml (18 mmol) Diethylcyanamid (**2b**) umgesetzt und aufgearbeitet. Das als Nebenprodukt gebildete **4b** wird spektroskopisch identifiziert (Reindarstellung siehe 4.) **3b-PF<sub>6</sub>** wird nicht wie bei 1. umkristallisiert, sondern in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und die Lösung mit 2 ml HPF<sub>6</sub> (60proz. in Wasser) versetzt. Die organische Phase wird zweimal mit je 30 ml H<sub>2</sub>O gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Solvens im Hochvak. wird der Rückstand in 10 ml Aceton gelöst und die Lösung dann vorsichtig mit 30 ml Ether überschichtet. **3b-PF<sub>6</sub>** fällt in rubinroten Kristallen aus. Ausb. 0.78 g (36%, bez. auf **1-BCl<sub>4</sub>**), Schmp. 148 °C (Zers.). — IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO})$ :  $\tilde{\nu} = 2012 \text{ cm}^{-1}$  s, 1964 s. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 22 °C):  $\delta = 0.47, 1.14, 1.27, 1.58$  (4 t,  $J_{\text{C,H}} = 7.1$  Hz, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.17, 3.45, 3.55, 3.79, 4.19, 4.69 (6 dq,  $J_{\text{C,H}} = 7.1$  Hz, insgesamt 8H, NCH<sub>2</sub>), 5.12 (5H, Cp), 7.3–7.7 (m, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22 °C):  $\delta = 12.1, 12.8, 13.0, 13.3$  (Me), 45.2, 45.5, 46.7, 47.5 (CH<sub>2</sub>), 83.8 (CPh), 94.0 (Cp), 129.3, 129.8, 132.7, 138.5 (Ph), 179.8 (=C–C), 185.4 (=N–C), 226.7, 232.3 (CO). — C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>F<sub>6</sub>MnN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P (606.4): ber. C 47.53, H 4.99, N 9.24; gef. C 47.68, H 5.25, N 8.55.

3.  $\eta^2$ -[2,4-Bis(diisopropylamino)-5-phenylimidazolium]dicarbonyl-(cyclopentadienyl)mangan-tetrafluoroborat (**3c-BF<sub>4</sub>**): Eine Lösung von 3.4 g (6.4 mmol) **1-BF<sub>4</sub>** in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird wie bei 1., jedoch bei Raumtemp., mit 2.7 ml (19 mmol) Diisopropylcyanamid (**2c**) umgesetzt und aufgearbeitet. Nach Kristallisation aus 20 ml Aceton, das mit 30 ml Ether überschichtet wird, erhält man **3c-BF<sub>4</sub>** als rubinrote Kristalle. Ausb. 1.2 g (32%, bez. auf **1-BF<sub>4</sub>**), Schmp. 136 °C (Zers.). — IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO})$ :  $\tilde{\nu} = 2012 \text{ cm}^{-1}$  s, 1964 s. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 0 °C):  $\delta = 0.42, 1.35, 1.43, 1.45, 1.46, 1.52, 1.56, 1.68$  (8 d,  $J_{\text{C,H}} = 6.5$  Hz, insgesamt 24H, Me), 3.95, 4.14, 5.27 (3 sept,  $J_{\text{C,H}} = 6.5$  Hz, 3H, NCH), 5.48 (sept,  $J_{\text{C,H}} = 6.5$  Hz, 1H, NCH), 5.48 (s, Cp), 7.4–7.9 (m, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 0 °C):  $\delta = 18.2, 19.5, 20.1, 20.3, 20.5, 21.0, 21.4, 21.8$  (Me), 49.1, 50.9, 53.3, 55.4 [NCH(Me)<sub>2</sub>], 82.8 (CPh), 94.0 (Cp), 128.9, 129.5, 132.9, 138.7 (Ph), 178.7 (=C–C), 184.1 (=N–C), 227.9, 234.1 (CO). — C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>BF<sub>4</sub>MnN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (604.4): ber. C 55.64, H 6.34, N 9.27; gef. C 55.28, H 6.73, N 8.42.

4. Dicarbonyl{ $\eta^1, \eta^5$ -[(cyclopentadienyl)phenylmethylenamino]-(diethylamino)carben}mangan (**4b**): Eine Lösung von 1.7 g (3.2 mmol) **1-BF<sub>4</sub>** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei -40 °C mit 0.5 ml (4.5 mmol) Diethylcyanamid (**2b**) versetzt und dann langsam erwärmt. Bereits bei -35 °C färbt sich die ursprünglich bernsteinfarbene Lösung dunkelrot und bei Raumtemp. braunrot. Nach 10 min. Rühren bei Raumtemp. werden 30 ml Pentan zugefügt. Die Lösung färbt sich tiefviolett, wobei sich zugleich ein rotbraunes, unlösliches Öl abscheidet. Dieses wird abgetrennt und die violette Lösung im Hochvak. zur Trockne gebracht. Durch Umkristallisieren des Rückstands aus Pentan erhält man **4b** als violette Kristalle. Ausb. 0.30 g (26% bez. auf **1-BF<sub>4</sub>**), Schmp. 138 °C. — IR (Pentan):  $\nu(\text{CO})$ :  $\tilde{\nu} = 1938 \text{ cm}^{-1}$  s, 1882 s. — UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda$  (lg  $\epsilon$ ) = 540 nm (3.436). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 22 °C):  $\delta = 1.22$  (t,  $J_{\text{C,H}} = 7.0$  Hz, E-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.36 (t,  $J_{\text{C,H}} = 7.0$  Hz, Z-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.89 (q,  $J_{\text{C,H}} = 7.0$  Hz, E-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.96 (q,  $J_{\text{C,H}} = 7.0$  Hz, Z-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.64 (t,  $J_{\text{C,H}} = 1.8$  Hz,  $\beta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.50 (t,  $J_{\text{C,H}} = 1.8$  Hz,  $\alpha$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.5–8.0 (m, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 0 °C):  $\delta = 13.7$  (E-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.9 (Z-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 44.4 (E-CH<sub>2</sub>), 51.2 (Z-CH<sub>2</sub>), 82.4 ( $\beta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 87.4 ( $\alpha$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 127.4 (*ipso*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 128.8, 129.6, 132.7, 133.8 (Ph), 174.4 [C(Ph)], 235.1 (CO), 254.1 [C(carben)]. — C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>MnN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (362.3): ber. C 62.99, H 5.92, N 7.73; gef. C 62.50, H 5.43, N 7.45.

5. Dicarbonyl{ $\eta^1, \eta^5$ -[(cyclopentadienyl)phenylmethylenamino]-(diisobutylamino)carben}mangan (**4d**): Eine Lösung von 1.7 g (3.2 mmol) **1-BF<sub>4</sub>** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird wie bei 4., jedoch bei Raumtemp. (Reaktionszeit 20 min), mit 1.0 ml (6.4 mmol) Diisobutylcyanamid (**2d**) umgesetzt und aufgearbeitet. Das Solvens der violetten Lösung wird im Hochvak. entfernt, der Rückstand in 10 ml Pentan/Ether (10:1) aufgenommen und bei 10 °C mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch an Kieselgel chromatographiert. Die violette Zone enthält **4d**. Umkristallisieren aus Pentan liefert violette Kristalle. Ausb. 175 mg (13%, bez. auf **1-BF<sub>4</sub>**), Schmp. 130 °C. — IR (Pentan):  $\nu(\text{CO})$ :  $\tilde{\nu} = 1942 \text{ cm}^{-1}$  s, 1888 s. — UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda$  (lg  $\epsilon$ ) = 544 nm (3.399). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 22 °C):  $\delta = 0.89$  [d,  $J_{\text{C,H}} = 6.7$  Hz, E-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.98 (d,  $J_{\text{C,H}} = 6.7$  Hz, Z-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.07 [sept,  $J_{\text{C,H}} = 6.7$  Hz, E-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.17 [sept,  $J_{\text{C,H}} = 6.7$  Hz, Z-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.69 (d,  $J_{\text{C,H}} = 6.7$  Hz, E-CH<sub>2</sub>), 3.81 (d,  $J_{\text{C,H}} = 6.7$  Hz, Z-CH<sub>2</sub>), 4.57 (s,  $\beta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.38 (s,  $\alpha$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.4–8.0 (m, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 0 °C):  $\delta = 19.6$  [E-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 20.2 [Z-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 27.4 [E-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 28.6 [Z-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 56.8 (E-CH<sub>2</sub>), 64.1 (Z-CH<sub>2</sub>), 82.6 ( $\beta$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 87.5 ( $\alpha$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 127.0 (*ipso*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 128.7, 129.8, 132.3, 134.4 (Ph), 173.3 [C(Ph)], 235.5 (CO), 258.5 [C(Carben)]. — C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>MnN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (418.4): ber. C 66.02, H 6.50, N 6.70; gef. C 64.99, H 6.26, N 6.57.

6. Dicarbonyl{ $\eta^1, \eta^5$ -[(cyclopentadienyl)phenylmethylenamino]-(dibenzylamino)carben}mangan (**4e**): Eine Lösung von 1.7 g (3.2

mmol) **1-BF<sub>4</sub>** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird wie bei 5., jedoch bei 35°C (Reaktionszeit 30 min), mit 1.5 g (6.7 mmol) Dibenzylcyanamid (**2e**) umgesetzt und aufgearbeitet. Violette Kristalle. Ausb. 125 mg (8%, bez. auf **1-BF<sub>4</sub>**), Schmp. 133°C. — IR (Pentan):  $\nu(\text{CO})$ :  $\tilde{\nu} = 1942 \text{ cm}^{-1}$  s, 1888 s. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 22°C):  $\delta = 4.75$  (t,  $J_{\text{C,H}} = 1.8$  Hz,  $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 5.09 (s, *E*-CH<sub>2</sub>Ph), 5.16 (s, *Z*-CH<sub>2</sub>Ph), 5.73 (t,  $J_{\text{C,H}} = 1.8$  Hz,  $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 7.1–8.1 (m, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, –53°C):  $\delta = 51.1$  (*E*-CH<sub>2</sub>), 59.1 (*Z*-CH<sub>2</sub>), 83.1 ( $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 88.4 ( $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$ ), 127.1 (*ipso*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 127.0–137.1 (10 Signale, 3 Ph), 176.0 [C(Ph)], 234.4 (CO), 260.0 [C(Carben)]. — C<sub>29</sub>H<sub>23</sub>MnN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (486.4): ber. C 71.60, H 4.77, N 5.76; gef. C 71.51, H 5.10, N 5.46.

7. Dicarbonyl( $\eta^5$ -[cyclopentadienyl]phenylmethylenamino)-(N-methylanilino)carben)mangan (**4f**): Eine Lösung von 1.7 g (3.2 mmol) **1-BF<sub>4</sub>** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird wie bei 6. (Reaktionszeit 20 min) mit 1.2 ml (8.0 mmol) Methylphenylcyanamid (**2f**) umgesetzt und aufgearbeitet. Umkristallisieren aus Pentan liefert **4f** als *E/Z*-Isomerengemisch (*E/Z* ca. 3:1). Eine Trennung der Isomeren war nicht möglich. Violette Kristalle. Ausb. 235 mg (21%, bez. auf **1-BF<sub>4</sub>**), Schmp. 95°C. — IR (Pentan):  $\nu(\text{CO})$ :  $\tilde{\nu} = 1943 \text{ cm}^{-1}$  s, 1888 s. — UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda$  (lg  $\epsilon$ ) = 538 nm (3.455). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, –44°C):  $\delta = 3.71$  (s, Me, *E*), 3.83 (s, Me, *Z*), 4.56 (s,  $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$ , *E*), 4.81 (s,  $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$ , *Z*), 5.59 (s,  $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$ , *E*), 5.70 (s,  $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$ , *Z*), 7.1–8.2 (m, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 0°C):  $\delta = 43.8$  (Me, *E*), 48.1 (Me, *Z*), 83.8 ( $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$ , *E*), 84.2 ( $\beta\text{-C}_5\text{H}_4$ , *Z*), 89.5 ( $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$ , *E*), 90.1 ( $\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$ , *Z*), 126.7–134.6 (14 Signale, Ph und *ipso*-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 148.5, 149.1 [*ipso*-C(NPh)], 174.4 [N=C(Ph)], 235.6 (CO), 262.9 [C(Carben)]. — C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>MnN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (348.3): ber. C 62.07, H 4.92, N 8.04; gef. C 62.07, H 5.08, N 7.99.

8. Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl){[1-(dimethylamino)ethylidenamino]phenylcarben)mangan (**5**): Eine Lösung von 1.0 g (2.4 mmol) **1-BCl<sub>4</sub>** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei –40°C mit 0.2 ml (2.5 mmol) **2a** versetzt und unter langsamen Erwärmen auf –35°C 30 min gerührt, wobei sich die Lösung rot färbt. Nach Zugabe von 5 ml LiMe-Lösung (1.6 M in Ether) bei –50°C wird auf Raumtemp. erwärmt. Anschließend wird die Lösung mit 15 ml Pentan versetzt und dann bei 10°C mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan (3:1) an Kieselgel chromatographiert. Die zweite, orangefarbene Zone enthält **5**. Das Lösungsmittel wird im Hochvak. entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Orangefarbene Kristalle. Ausb. 130 mg (15%, bez. auf **1-BCl<sub>4</sub>**), Schmp. 110°C (Zers.). — IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO})$ :  $\tilde{\nu} = 1947 \text{ cm}^{-1}$  m, 1928 s, 1890 m, 1863 s. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 22°C):  $\delta = 2.32$  (s, CMe), 3.09 (s, NMe<sub>2</sub>), 4.38 (s, Cp), 7.1–7.3 (m, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 25°C):  $\delta = 19.9$  (CCH<sub>3</sub>), 38.7 (NMe<sub>2</sub>), 85.4 (Cp), 125.1, 127.7, 127.9, 150.2 (Ph), 155.2 (N=C), 235.4 (CO), 274.6 [C(Carben)]. — MS (EI),  $m/z$  (%): 350 (7) [M<sup>+</sup>], 294 (29) [M<sup>+</sup> – 2 CO], 223 (18) [CpMnNCPH<sup>+</sup>], 191 (100) [Cp(CO)<sub>2</sub>MnMe<sup>+</sup>], 120 (21) [CpMn<sup>+</sup>]. — C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>MnN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (350.3): ber. C 61.72, H 5.47, N 8.00; gef. C 62.02, H 5.53, N 7.68. — Molmasse 350 (MS).

9. Dicarbonyl[( $\alpha$ -chlorbenzylidenamino)(dimethylamino)carben]( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)mangan (**6**): Eine Lösung von 1.0 g (2.4 mmol) **1-BCl<sub>4</sub>** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei –40°C mit 0.2 ml (2.5 mmol) **2a** versetzt und unter langsamen Erwärmen auf –35°C 30 min gerührt, wobei sich die Lösung rot färbt. Anschließend werden 2.0 g (7.2 mmol) Bu<sub>4</sub>NCl zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf 0°C erwärmt. Dabei hellt sich die Lösung auf und färbt sich bräunlich. Man gibt 5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivitätsstufe III, basisch) zu und entfernt das Solvens im Vak. Die an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbierten Reaktionsprodukte werden nun bei 12°C mit Pentan/Ether (1:1) an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Die dritte, gelbe Zone enthält **6**, das nach Entfernen des Lösungsmittels aus Pentan umkristallisiert

wird. Gelbes mikrokristallines Pulver. Ausb. 55 mg (6%, bez. auf **1-BCl<sub>4</sub>**), Schmp. 103°C (Zers.). — IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO})$ :  $\tilde{\nu} = 1929 \text{ cm}^{-1}$  s, 1865 s. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 22°C):  $\delta = 3.09$  (s, *E*-NMe), 3.59 (s, *Z*-NMe), 4.19 (s, Cp), 7.4–7.6 (m, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 0°C):  $\delta = 40.7$  (*E*-NMe), 46.3 (*Z*-NMe), 83.3 (Cp), 129.2, 129.8, 131.7, 142.8 (Ph), 133.4 (N=C), 234.9, 235.7 (CO), 244.9 [C(Carben)]. — C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>ClMnN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (370.7): ber. C 55.08, H 4.35, N 7.56; gef. C 55.28, H 4.78, N 6.61.

10. Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[( $\alpha$ -fluorbenzylidenamino)carben]mangan (**7**): Analog **9**. wird 1.0 g (2.4 mmol) **1-BCl<sub>4</sub>** mit 0.2 ml (2.5 mmol) **2a** und 1.0 g (10 mmol) Me<sub>4</sub>NF (wasserfrei) umgesetzt und aufgearbeitet. Umkristallisieren aus Pentan liefert **7** als orangefarbene Nadeln. **7** enthält zwei Isomere im Verhältnis 1:1, die sich durch die *cis*- bzw. *trans*-Anordnung von F und C(Carben) bezüglich der N=C-Bindung unterscheiden. Die Isomeren konnten nicht getrennt werden. Ausb. 70 mg (8%, bez. auf **1-BCl<sub>4</sub>**), Schmp. 109°C (Zers.). — IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO})$ :  $\tilde{\nu} = 1936 \text{ cm}^{-1}$  s, 1875 s. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 22°C): *cis*-**7**:  $\delta = 3.14$  (d,  $J = 1.1$  Hz, *E*-NMe), 3.69 (s, *Z*-NMe), 4.50 (s, Cp), 7.5–8.0 (m, Ph); *trans*-**7**:  $\delta = 3.05$  (s, *E*-NMe), 3.65 (s, *Z*-NMe), 4.49 (s, Cp), 7.5–8.0 (m, Ph). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 22°C):  $\delta = 41.0$ , 41.3 (*E*-NMe), 46.5, 46.7 (*Z*-NMe), 83.2 (Cp), 128.8, 129.5, 132.8, 143.6 (Ph), 131.5 (N=C), 233.9 (CO), 249.7 [C(Carben)]. — C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>FMnN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (354.3): ber. C 57.64, H 4.55, N 7.91; gef. C 58.15, H 4.56, N 7.66.

11. 2,5-Bis(dimethylamino)-4-phenyl-4H-imidazol-1-ium-tetrafluoroborat (**10**): Eine Lösung von 1.0 g (2 mmol) **3a-BF<sub>4</sub>** in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird mit 1 ml (12 mmol) PMe<sub>3</sub> versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich die ursprünglich rubinrote Lösung braun färbt. Aus dem Reaktionsgemenge wird der gebildete Trimethylphosphan-Komplex Cp(CO)<sub>2</sub>Mn(PMe<sub>3</sub>) so lange mit Pentan extrahiert, bis die Pentanphase nur noch schwach gelb ist. Der dunkelbraune Rückstand wird im Ölpumpenvak. zur Trockne gebracht und anschließend in 20 ml Wasser aufgenommen. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert und die Wasserphase zur Trockne gebracht. Der resultierende gelbe ölige Rückstand wird in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und die Lösung mit 15 ml Ether überschichtet. **10** kristallisiert langsam in farblosen Nadeln aus. Ausb. 110 mg (17%, bez. auf **3a-BF<sub>4</sub>**), Schmp. 142°C. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 30°C):  $\delta = 2.97$ , 3.19, 3.36, 3.43 (s, 4 NMe), 6.26 (s, 4-H), 7.4–7.5 (m, Ph), 9.12 (s, 1-H). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 0°C):  $\delta = 37.5$ , 39.1, 39.5, 39.9 (4 NMe), 66.8 (C-4), 128.7, 130.2, 130.3, 134.7 (Ph), 168.1 (C-5), 179.5 (C-2). — C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (318.1): ber. C 49.08, H 6.02, N 17.61; gef. C 48.73, H 6.01, N 16.21.

12. Röntgenstrukturanalyse von **3a-BF<sub>4</sub>**: C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>BF<sub>4</sub>MnN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, Molmasse 492.2, monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n*,  $a = 8.513(3)$ ,  $b = 12.858(5)$ ,  $c = 20.165(8)$  Å,  $\beta = 98.29(3)^\circ$ ,  $V = 2184(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.497$  g cm<sup>-3</sup>. — Ein Einkristall von **3a-BF<sub>4</sub>** (Kristallgröße 0.3 × 0.3 × 0.3 mm) wurde aus Aceton/Diethylether (3:4) erhalten. Die Ermittlung der Elementarzelle und die Datensammlung erfolgten bei 23°C mit einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å, Absorptionskoeff. 0.636 mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1008$ , Wyckoff-Scan, 2 $\theta$ -Bereich 4.0–52.0°, Geschwindigkeit 2.0–29.3°/min). Insgesamt wurden 4839, davon 4320 unabhängige und 2901 Reflexe mit  $I > 4\sigma(I)$  gesammelt. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden unter Verwendung des Programmpakets SHELXTL PLUS gelöst und mit dem Kleinste-Quadrate-Verfahren verfeinert. Die H-Atome wurden in idealisierter Geometrie berechnet und frei verfeinert. Vollständige Listen der Atomkoordinaten und thermischen Parameter wurden hinterlegt<sup>[22]</sup>. Die Verfeinerung von 289 Parametern führte zu  $R$  ( $R_w$ ) = 0.0454 (0.0476); Restelektronendichte 0.56 eÅ<sup>-3</sup>.

- \* Herrn Prof. Dr. Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.
- [1] Vgl. hierzu z.B. [1a] K. H. Dötz in *Transition Metal Carbene Complexes* (Ed.: K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss), Verlag Chemie, Weinheim, **1983**, S. 191–226. — [1b] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587. — [1c] R. Aumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1456. — [1d] W. D. Wulff in *Comprehensive Organic Synthesis* (Ed.: B. M. Trost, I. Fleming), Bd. 5, Pergamon Press, Oxford, **1991**, Kapitel 9.2. — [1e] L. S. Hegeudus, R. Imwinkelried, M. Alarid-Sargent, D. Dvorak, Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1109, und dort zitierte Literatur.
- [2] Siehe z.B. [2a] H. P. Kim, R. J. Angelici, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 51. — [2b] H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss (Hrsg.), *Carbyne Complexes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1988**. — [2c] A. Mayr, H. Hoffmeister, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 227.
- [3] Vgl. z.B. F. G. A. Stone, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 529.
- [4] [4a] F. R. Kreißl, A. Frank, U. Schubert, T. L. Lindner, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 632. — [4b] F. R. Kreißl in *Organometallics in Organic Synthesis* (Ed.: A. de Meijere, H. tom Dieck), Springer-Verlag, Berlin, **1987**, S. 105.
- [5] [5a] A. C. Filippou, W. Grünleitner, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1989**, *44*, 1023. — [5b] A. C. Filippou, *Polyhedron* **1990**, *9*, 727. — [5c] A. Mayr, C. M. Bastos, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7797.
- [6] G. A. McDermott, A. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 580.
- [7] [7a] B. M. Handwerker, K. E. Garrett, G. L. Geoffroy und A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 369. — [7b] B. M. Handwerker, K. E. Garrett, K. L. Nagle, G. L. Geoffroy und A. L. Rheingold, *Organomet.* **1990**, *9*, 1562.
- [8] H. Fischer, C. Troll, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 77.
- [9] [9a] H. G. Alt, H. E. Engelhardt, E. Steinlein, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *344*, 321. — [9b] U. Kirchgässner, H. Piana, U. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2228.
- [10] D. Reindl, Dissertation, Universität Konstanz, **1992**.
- [11] Vgl. R. Gompper, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1437.
- [12] R. Gompper, K. Bichlmayer, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 156.
- [13] F. Closs, R. Gompper, H. Nöth, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 875; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 842.
- [14] L. D. Durfee, J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organomet.* **1990**, *9*, 75.
- [15] T. Sielisch, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 179.
- [16] K. W. Chiu, R. A. Jones, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2088.
- [17] R. Gompper, U. Heinemann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 217.
- [18] E. W. Meineke, Dissertation, Technische Universität München, **1975**.
- [19] E. O. Fischer, E. W. Meineke, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1140.
- [20] O. Wallach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, *32*, 1872.
- [21] W. L. Garbrecht, R. M. Herbst, *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1003.
- [22] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57262, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[140/93]