

Koordinationschemie perhalogenierter Cyclopentadiene und Alkine, XXVI. [1]. Umsetzung von lithiierten Halogencymantrenen mit N-Elektrophilen. Molekülstrukturen von $(OC)_3Mn[\eta^5-C_5Cl_4-NH-N=C_5Cl_4]$ und $(OC)_3Mn[\eta^5-C_5H_3Cl(NH_2)-1,2]^\star$

Karlheinz Sünkel *, Uwe Birk, Sabine Soheili, Cornelia Stramm, Roland Teuber

Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, Butenandtstrasse 5-13, D-81377 München, Germany

Eingegangen am 13 September 1999; eingegangen in revidierter Form am 17 Oktober 1999; akzeptiert am 1 Dezember 1999

Abstract

Treatment of the lithiated cymantrene $[C_5Cl_4Li]Mn(CO)_3$ (**1a**) with tetrachlorodiazocyclopentadiene yields, after work-up, the organometallic hydrazone $(OC)_3Mn[\eta^5-C_5Cl_4-NH-N=C_5Cl_4]$ (**2**). The reaction of tosyl azide with **1a** or the in situ generated $[C_5X_5-nLi_n]Mn(CO)_3$ ($X = Cl, n = 2$: **1b**; $X = Br, n = 1$: **1c**; $X = Br, n = 2$: **1d**) and $[C_5H_3X(Li)]Mn(CO)_3$ ($X = Cl$: **1e**, $X = H$: **1f**) gave the corresponding azidocymantrenes $[C_5X_5-n(N_3)_n]Mn(CO)_3$ (**3a,c,d**), $[C_5Cl_3H(N_3)]Mn(CO)_3$ (**3b'**), and $[C_5H_3X(N_3)]Mn(CO)_3$ (**3e,f**), respectively. Reduction of **3a** and **3e** with $NaBH_4$ led to the formation of the aminocymantrenes $[C_5Cl_4-nH_n(NH_2)]Mn(CO)_3$ ($n = 0$: **4a**; $n = 1$: **4b'**, $n = 3$: **4e**) in high yield. The molecular structures of **2** and **4e** in the crystal were determined by X-ray diffraction.

Zusammenfassung

Die Umsetzung des lithiierten Cymantrens $[C_5Cl_4Li]Mn(CO)_3$ (**1a**) mit Tetrachlordiazocyclopentadien führt nach Aufarbeitung zum metallorganischen Hydrazon $(OC)_3Mn[\eta^5-C_5Cl_4-NH-N=C_5Cl_4]$ (**2**). Die Reaktion von Tosylazid mit **1a** oder den in situ erzeugten $[C_5X_5-nLi_n]Mn(CO)_3$ ($X = Cl, n = 2$: **1b**; $X = Br, n = 1$: **1c**; $X = Br, n = 2$: **1d**) und $[C_5H_3X(Li)]Mn(CO)_3$ ($X = Cl$: **1e**, $X = H$: **1f**) ergibt die entsprechenden Azidocymantrene $[C_5X_5-n(N_3)_n]Mn(CO)_3$ (**3a,c,d**), $[C_5Cl_3H(N_3)]Mn(CO)_3$ (**3b'**), $[C_5H_3X(N_3)]Mn(CO)_3$ (**3e,f**). Die Reduktion von **3a** und **3e** mit $NaBH_4$ führt zur Bildung der Aminocymantrene $[C_5Cl_4-nH_n(NH_2)]Mn(CO)_3$ ($n = 0$: **4a**; $n = 1$: **4b'**, $n = 3$: **4e**) in guten Ausbeuten. Die Molekülstrukturen von **2** und **4e** im Kristall wurden durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. © 2000 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Aminocyclopentadienyl complexes; Azidocyclopentadienyl complexes; N-functionalized cymantrenes; Manganese; Crystal structure

1. Einführung

Betrachtet man die unzähligen ringfunktionalisierten Cyclopentadienyl-Komplexe, so fällt zum einen die ver-

hältnismäßig geringe Zahl der Derivate mit direkt an den Ring gebundenen N-Funktionalitäten wie $-NR_2$, $-NO_2$, $-N_3$ und ähnlichen Gruppen [2], zum anderen das scheinbar völlige Fehlen von mehrfach N-funktionalisierten Metallocenen auf. Das ist insofern erstaunlich, als besonders von Nesmeyanov et al. zahlreiche Untersuchungen zur N-Funktionalisierung des Ferrocens bereits in den Fünfziger und frühen Sechziger Jahren durchgeführt wurden [3], wobei die

* XXV: Ref. [1].

* Corresponding author. Tel.: +49-89-21807773; fax: +49-89-21807774.

meisten Experimente der Darstellung und weiteren Derivatisierung des Aminoferrocens gewidmet waren. Dies gilt im wesentlichen auch für die wenigen diesem Themenkreis gewidmeten Arbeiten des letzten Jahrzehnts [4–6]. Interessante Ausnahmen sind hier Metallocenylkronenäther [7], die Azometallocene [8,9] und die eng mit ihnen verwandten Metallocenyldiazene [10,11], die beide in jüngster Zeit als Bestandteile metallorganischer Polymerer zum Einsatz kamen. Dabei konnte Cais bereits 1965 zeigen, daß die wesentlich höhere oxidative Stabilität des Cymantrensystems $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ z.B. die Diazotierung des Aminocymantrens als einzigem neutralen¹ Aminocyclopentadienyl-Komplex erlaubt und daß mit dem so dargestellten Cymantrenyldiazoniumsalz zahlreiche weitere Funktionalisierungen möglich sind [13]. Auch wir hatten schon vor einigen Jahren zeigen können, daß die Darstellung von Aminotetrachlorcymantren $[\text{C}_5\text{Cl}_4(\text{NH}_2)]\text{Mn}(\text{CO})_3$ unter den drastischen Bedingungen eines Curtius–Abbaus möglich ist [14]. Die allerdings geringe Ausbeute (3% in vier Stufen ausgehend von $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br}]\text{Mn}(\text{CO})_3$) veranlaßte uns, nach alternativen Synthesen für diese Verbindung zu suchen, und in diesem Zusammenhang eine etwas systematischere Untersuchung der Reaktion von lithiierten Halogenocymantrenen mit N-Elektrophilen vorzunehmen.

Für die Darstellung aminosubstituierter Metallocene sind eine Reihe von Strategien angewandt worden, die sich im wesentlichen in drei Gruppen einteilen lassen.

Synthese eines aminosubstituierten Cyclopentadiens, das dann unter geeigneten Bedingungen mit einem Metallsalz unter Bildung des Metallocens umgesetzt wurde. So ließen sich z.B. Derivate des *N,N*-Dimethylaminocyclopentadiens mit Fe, Co und Ti erhalten [15].

Umwandlung einer anderen funktionellen Gruppe eines bereits metallkoordinierten Cyclopentadienyl-Liganden. Hierzu gehören die eben erwähnten Abbaureaktionen von Metallocenylcarbonsäuren, die auch für die Synthese von Amino-cobaltocenium- und -rhodoceniumsalzen verwendet wurden [16], die von Nesmeyanov erstmals angewendete und von Herberhold und in jüngster Zeit von Bildstein verbesserte Reaktionsfolge Halogenometallocen-Amidometallocen- Aminometallo-

cen [17,6] und die Reduktion von Azo[18], Nitro- [19] und Azidoferrrocenen [20].

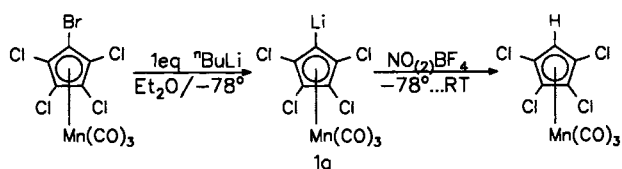
Die elektrophile Aminierung in situ dargestellter ringlithierter Cyclopentadienyl-Komplexe, entweder durch bewußte Verwendung eines Aminierungsreagenzes wie O-benzylhydroxylamin [5], oder durch lithierungsinduzierte Wanderung eines Aminosubstituenten vom Metall zum Cyclopentadienylring [21].

Da wir bereits negative Erfahrungen beim Versuch der elektrophilen Aminierung von $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Li}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**1a**) gemacht hatten [14], und aminosubstituierte Halogenocyclopentadiene unseres Wissens entweder nicht bekannt oder zumindest sehr instabil sind, entschlossen wir uns, die Reduktion anderer N-funktionalisierter Cymantrene genauer zu untersuchen. Da aber auch diese ‘anderen’ Komplexe bisher nicht bekannt waren, versuchten wir diese auf dem von uns schon oft erfolgreich eingesetzten Weg der Umsetzung lithierter Halogen- Cymantrene mit geeigneten Elektrophilen darzustellen.

2. Ergebnisse und Diskussion

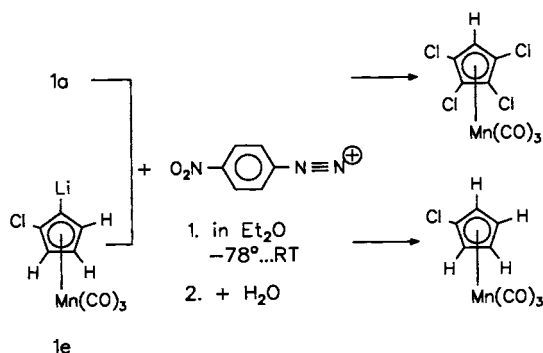
Zunächst untersuchten wir die Möglichkeit der Darstellung von Nitro- oder Nitrosocymantrenen. Nitrocymantren $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{NO}_2)]\text{Mn}(\text{CO})_3$ wurde ausgehend von Cymantrenyldiazoniumchlorid durch Egger und Nikiforov [22] erhalten. Da diese Synthese letztendlich aber Aminocymantren als Edukt erfordert, ist seine Herstellung zum Zweck der Präparation des Amins wenig sinnvoll. Aufgrund der von uns bereits früher beobachteten hohen oxidativen Stabilität des perhalogenierten Cymantrensystems hielten wir eine Tieftemperaturumsetzung von in situ aus $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ und ⁿBuLi erzeugtem $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Li}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**1a**) und NOBF_4 und NO_2BF_4 zur Darstellung der entsprechenden Nitroso- und Nitrocymantrene für möglich. Es ließen sich aber in beiden Fällen lediglich das Hydrolyseprodukt $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{H}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ und scheinbar unumgesetztes Edukt im Produkt nachweisen (Schema 1).

Als nächstes Synthesziel untersuchten wir die Darstellung von Azocymantrenen. Knox und Pauson hatten die Darstellung von Phenylazocymantren aus dem Lithiumsalz des Phenylazocyclopentadiens und $\text{BrMn}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_2$ beschrieben, das sich dann allerdings der Reduktion zum Amin widersetzte [4]. Wir untersuchten zwei Varianten dieses Verfahrens. Eine Azoverbindung sollte auch durch Umsetzung eines lithiierten Cymantrens mit einer Benzoldiazoniumverbindung entstehen können, analog zur bekannten Umsetzung von Lithioferrocen mit $[\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2]^+ \text{BF}_4^-$ [11]. Die Umsetzung von **1a** sowie von in situ aus Monochlorcymantren und ⁿBuLi dargestelltem $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{Cl})\text{Li}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**1e**) mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumtetrafluoroborat ergab aber in beiden Fällen

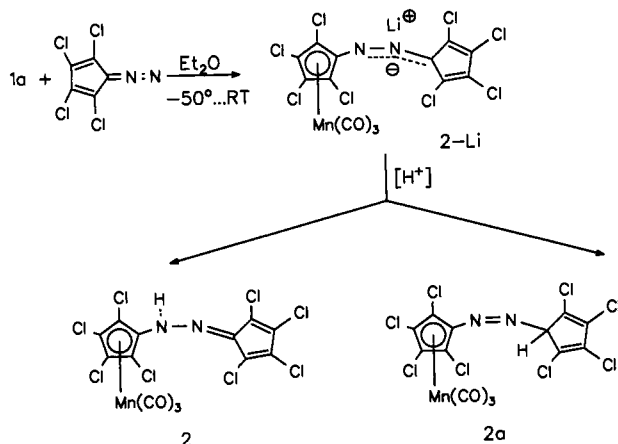


Schema 1.

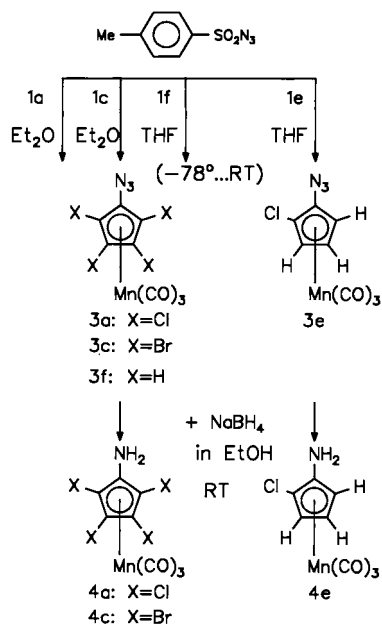
¹ Eine Diazotierung mit anschließender Derivatisierung wurde auch für die kationischen Aminocyclopentadienyl-komplexe $[\text{CpCo}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}_2)]^+$ [12a] und $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}_2)]^+$ [12b] berichtet.



Scheme 2.



Scheme 3.



Scheme 4.

wiederum nur Hinweise auf das Entstehen der Hydrolyseprodukte $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{H}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ bzw. $[\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ sowie eines metallfreien Benzolderivates, vermutlich Ni-

trobenzol (Schema 2). Somit scheinen die lithiierten Cymantrene keine größere Reaktivität gegenüber Diazoniumsalzen zu besitzen als das neutrale Methylcymantren, das von Sutton et al. mit $[\text{o}-\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3]\text{BF}_4$ ebenfalls erfolglos umgesetzt wurde [23].

In gewisser Analogie zur beschriebenen Synthese des Lithiumsalzes des Phenylazocyclopentadiens untersuchten wir die Umsetzung von **1a** sowohl mit Diazocyclopentadien selbst als auch mit Tetrachloridiazocyclopentadien. Während aber mit der unsubstituierten Diazoverbindung entweder keine Reaktion (in Et_2O) oder völlige Zersetzung (in THF) beobachtet wurde, konnte mit der perchlorierten Verbindung nach Aufarbeitung in 45% Ausbeute ein kristallines Produkt **2** isoliert werden, das durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse als ein $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Komplex des Tetrachlorcyclopentadienyltetrachlorcyclopentadienon-hydrazonions $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{-NH-N=C}_5\text{Cl}_4]^-$ identifiziert werden konnte (Schema 3). Während dieser Ligand unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben wurde, ist sein formales Oxidationsprodukt, das Tetrachlorcyclopentadienonazin $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{-N=N=C}_5\text{Cl}_4]$ das unerwartete Hauptprodukt der Pd(II)-katalysierten Umsetzung von Tetrachloridiazocyclopentadien mit 2-Butin [24].

Da **2** (zumindest formal) ein Hydrolyseprodukt darstellt, wurde versucht unter wasserfreien Bedingungen das erwartete Primärprodukt $\{(\text{OC})_3\text{Mn}[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{-N=N=C}_5\text{Cl}_4]\}\text{Li}$ (**2-Li**) zu isolieren. Dies war zwar prinzipiell möglich, eine vollständige Charakterisierung gelang aber aufgrund der extremen Zersetzlichkeit nicht. Bewußte Hydrolyse von **2-Li** mit Wasser führt neben **2** zu einem weiteren Produkt, bei dem es sich aufgrund seines NMR-Spektrums um dessen Tautomeres $[(\text{OC})_3\text{Mn}[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{-N=N=C}_5\text{HCl}_4]]$ (**2a**) handeln könnte. Alle Versuche, in situ dargestelltes **2-Li** mit reaktiven neutralen oder kationischen Metallcarbonylen zu zweikernigen Komplexen mit einer $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{-N=N-C}_5\text{Cl}_4$ -Ligandbrücke umzusetzen, schlugen aufgrund der hohen Zersetzlichkeit des Lithiumsalzes fehl.

Schließlich untersuchten wir die Möglichkeit der Darstellung von Azidocymantrenen. Während die Darstellung von Azidoferrocen durch Azidgruppenübertragung von Tosylazid auf Lithioferrocen bereits 1963 durch Nesmeyanov beschrieben wurde [25], scheint Azidocymantren bis heute unbekannt zu sein. Da Tosylazid ein relativ einfach darzustellendes Reagenz ist, untersuchten wir seine Reaktion mit den ebenfalls leicht in situ darstellbaren monolithiierten, ten Cymantrenen **1a**, **1e** sowie $[\text{C}_5\text{X}_4\text{Li}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (X = Br: **1c**, X = H: **1f**). In allen Fällen bildeten sich die erwarteten Azidocymantrene, wobei **3c** aufgrund seiner hohen Lichtempfindlichkeit nur IR- und ¹³C-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte (Schema 4). Eine Auffälligkeit in den Massenspektren von **3a**, **3e** und **3f** ist das offensichtlich gleichzeitige Vorliegen der entsprechenden Aminocymantrene **4a**, **4e** und **4f**. Unab-

hangig davon, ob sich diese Reduktionsprodukte bereits als Verunreinigung in **3a,e,f** befanden, oder erst durch Fragmentierungsreaktion im Massenspektrometer gebildet wurden, war uns diese Beobachtung Grund genug, ihre Synthese auch auf ‘chemischem Wege’ zu versuchen. Als Reduktionsmittel schien uns Natriumborborat am besten geeignet. Da **3a** in fast quantitativer Ausbeute isoliert werden konnte, setzten wir es in Substanz ein, während **3e**, das immer nur zusammen mit unterschiedlichen Mengen des Eduktes Monochlorcymantren verunreinigt isoliert werden konnte, in situ erzeugt und ohne weitere Aufreinigung der Reduktion unterzogen wurde. In beiden Fällen konnte das gewünschte Amin in ca. 30% (**4e**) bzw. 80% (**4a**) Ausbeute isoliert werden (Schema 4). Die NMR-Spektren von **4a** zeigen die Gegenwart einer Verunreinigung, bei der es sich um $[C_5Cl_3H(NH_2)]Mn(CO)_3$ (**4b'**) handeln könnte. Da das eingesetzte Azid NMR spektroskopisch rein war (> 95%), muß sich dieses Produkt entweder bei der Reduktion selbst oder bei der darauffolgenden sauren Aufarbeitung gebildet haben. Versuche, in Analogie hierzu aus **3f** und $NaBH_4$ Aminocymantren **4f** zu erzeugen, führten lediglich zur Rückgewinnung von **3f** neben etwas Cymantren. Durch Umkristallisation von **4e** könnten Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgen-

strukturanalyse geeignet waren, deren Ergebnisse weiter unten diskutiert werden sollen.

Ermuntert durch diesen Erfolg untersuchten wir auch die Umsetzung der dilithiierten Cymantrene $[C_5X_3Li_2]Mn(CO)_3$ (X = Cl: **1b**, Br: **1d**) mit Tosylazid. In beiden Fällen gelang es uns, instabile Produkte zu isolieren, bei denen es sich nach den IR-, NMR- und massenspektroskopischen Daten um $[C_5Cl_3(H)(N_3)]Mn(CO)_3$ (**3b'**) und $[C_5Br_3(N_3)]Mn(CO)_3$ (**3d**) handeln könnte. Massenspektroskopisch konnte bei letzterer Umsetzung auch die Bildung von **3c** und dessen Reduktionsprodukt $[C_5Br_4(NH_2)]Mn(CO)_3$ (**4c**) nachgewiesen werden. Eine vollständige Charakterisierung und weitere Derivatisierung scheiterten aber an deren hohen Zersetzlichkeit.

3. Kristallstrukturanalysen von **2** und **4e** (Tabelle 1)

Die beiden Fünfringe in **2** sind planar (der σ -Parameter [26a] beträgt 0.022 für den koordinierten und 0.012 für den unkoordinierten Fünfring) und schließen miteinander einen Winkel von nur 0.5° ein, sind also als koplanar anzusehen. Wie nicht anders zu erwarten, sind sie bezüglich der zentralen N-N-Einheit transoid angeordnet (die Torsionswinkel C8–N1–N2–C9, C4–C8–N1–N2 und C10–C9–N2–N1 betragen $174.9(6)$, $174.1(5)$ und $176.9(5)^\circ$). Die Bindungslängen am unkoordinierten Fünfring zeigen, daß dieser als Derivat des Tetrachlorcyclopentadienhydrazons zu betrachten ist. Das Hydrazinproton H (frei verfeinert mit festgehaltenem Temperaturfaktor) geht schwache Wechselwirkungen mit den beiden benachbarten Chlorsubstituenten C11 und C18 ein (Abstände 310.1 bzw. 312.7 pm). Im Kristall existieren schwache π -Wechselwirkungen zwischen den koordinierten und unkoordinierten Fünfringen zweier durch die Symmetrioperationen x, y, z und $1-x, 1-y, z$ verwandter Moleküle: Bei einem Ring-Centroidabstand von 388 pm und einem β -Wert von 27.5° resultiert ein senkrechter Abstand benachbarter Ringebenen von 344 pm [26a] (Abb. 1).

Der planarchirale Komplex **4e** kristallisiert als Enantiomerenpaar in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Alle Wasserstoffatome konnten lokalisiert und frei verfeinert werden. Besonders interessant erscheint die Beobachtung, daß kurze N–H Bindungen (ca. 73 pm) an einem planaren Stickstoff (Winkelsumme 359.8°) gefunden werden (Abb. 2). Der Cyclopentadienylring ist mit seinen beiden N und Cl-Substituenten nahezu ideal koplanar (der σ -Parameter beträgt 0.041), und auch die beiden Aminoprotonen befinden sich in dieser Ebene (Torsionswinkel H1–N–C5–C6– 176.6° , H2–N–C5–C6– 1.2°). Die Mangan-Cp-Kohlenstoff-Abstände lassen sich in drei Gruppen einteilen, nämlich zwei ‘kurze’ Bindungen mit etwa 210.6 ± 0.1 pm, zwei ‘mittlere’

Tabelle 1

Verb.	2	4e
Molekülformel	$C_{13}HCl_8MnN_2O_3$	$C_8H_5ClMnNO_3$
Molmasse	571.70	253.52
Temperatur (K)	293(2)	293(2)
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Zelldimensionen		
<i>a</i> (pm)	880.2(6)	654.90(10)
<i>b</i> (pm)	991.7(8)	683.70(10)
<i>c</i> (pm)	1281.9(7)	1093.9(2)
α ($^\circ$)	76.60(5)	97.87(2)
β ($^\circ$)	77.66(4)	90.020(10)
γ ($^\circ$)	65.21(4)	105.340(10)
<i>V</i> (nm ³)	0.9796(12)	0.46756(13)
<i>Z</i>	2	2
Dichte (ber.) (Mg m ⁻³)	1.938	1.801
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1.783	1.673
<i>F</i> (000)	556	252
Kristallabmessungen (mm ³)	0.20 × 0.10 × 0.05	0.22 × 0.13 × 0.05
2 θ -Bereich ($^\circ$)	3.3–40	3.7–48
Indexbereich	$\pm h \pm k + l$	$\pm h \pm k \pm l$
gemessene Reflexe	1849	2958
davon symmetrieunabhängig (<i>R</i> _{int})	1849	1479(0.0505)
Daten/Parameter	1849/182	1479/147
GOF ($ F ^2$)	1.073	0.994
<i>R</i> ₁ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0578	0.0375
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1331	0.0761
Extrema der Diff.-Fouriersynthese (e Å ⁻³)	0.562/–0.360	0.297/–0.271
CCDC-nummer	134462	134461

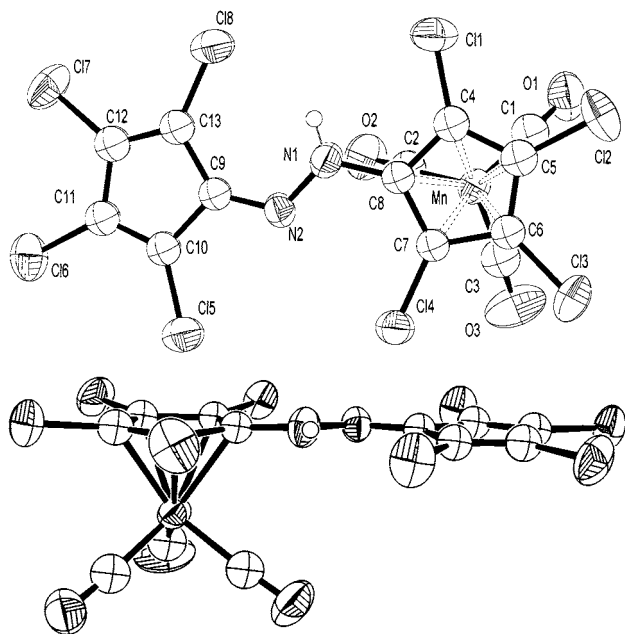


Abb. 1. Zwei Ansichten der Molekülstruktur von **2** im Kristall. Wichtige Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$): Mn–C4 213.1(7), Mn–C5 212.8(7), Mn–C6 211.6(6), Mn–C7 214.2(6), Mn–C8 218.9(6); C8–N1 139.1(8), N1–N2 131.8(7), N2–C9 129.3(8); C9–C10 146.9(9), C9–C13 147.9(9), C10–C11 134.6(9), C11–C12 145.3(9), C12–C13 133.0(9); C8–N1–N2 120.0(6), N1–N2–C9 120.1(6).

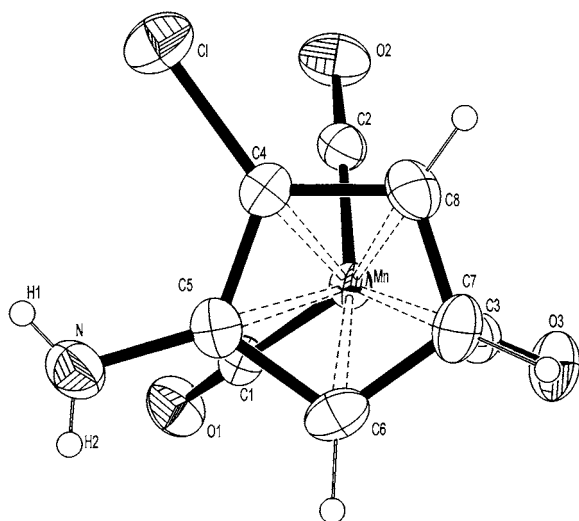


Abb. 2. Molekülstruktur von **4e** im Kristall. Wichtige Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$): Mn–C4 214.4(4), Mn–C5 223.6(4), Mn–C6 213.4(4), Mn–C7 210.7(4), Mn–C8 210.5(5); C4–Cl 172.6(4), C5–N 139.8(6), N–H1 73.5(41), N–H2 71.8(36); C5–N–H1 116.5(41), C5–N–H2 110.7(34), H1–N–H2 132.6(57).

Bindungen mit etwa 213.9 ± 0.5 pm und eine ‘lange’ Bindung von 223.6 (4) pm zu dem die Aminogruppe tragenden Kohlenstoff-Atom C(5). Das bedeutet wegen der Planarität des Cyclopentadienylliganden, daß das Manganatom nicht symmetrisch an den Fünfring

koordiniert ist, sondern parallel zum Vektor C5-Ring-centroid vom Aminosubstituenten weg verschoben ist. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Boche et al. an $(C_5H_4NMe_2)_2TiCl_2$ gemacht [15]. Ebenfalls ungewöhnlich erscheint die Tatsache, daß sich keine ‘klassischen’ Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur finden lassen. Es wird lediglich eine schwache intermolekulare C–H...O Wechselwirkung zwischen einer Cyclopentadienylring-CH-Bindung und einem Metallcarbonyl-Sauerstoff gefunden [26a].

4. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoff in Schlenkrohrtechnik durchgeführt, die Reaktionen mit Tosylazid zusätzlich unter Lichtausschluß. Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Verfahren absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Die verwendeten Carbonylkomplexe wurden nach Literaturvorschrift dargestellt [27], ebenso Tosylazid [28], Diazocyclopentadien [27b] und Tetrachlordiazocyclopentadien [27a]. Achtung! Obwohl relativ thermostabil, kann Diazocyclopentadien in Gegenwart von Säurespuren detonieren und sollte deshalb niemals in Substanz eingesetzt werden [29]. $NOBF_4$ (Merck–Schuchardt) wurde dreimal mit trockenem Benzol gewaschen und bei $50^{\circ}C$ im Ölpumpenvakuum getrocknet. NO_2BF_4 (Merck–Schuchardt) wurde 48 h im Ölpumpenvakuum über konz. H_2SO_4 getrocknet. Die übrigen Reagenzien waren handelsübliche Produkte und wurden ohne weitere Vorreinigung eingesetzt: [*p*- NO_2 - C_6H_4 - N_2] BF_4 (Fluka), $NaBH_4$ (Fluka), $nBuLi$ -Lösung in Hexan, 1.6 m (Aldrich).

Für die Aufnahme der NMR- Spektren standen ein JEOL GSX-270 sowie ein Jeol EX-400-Spektrometer zur Verfügung, für die IR-Spektren ein Perkin–Elmer Modell 841. Die EI-Massenspektren wurden an einem Finnigan-MAT 90 im Institut für Organische Chemie der Universität München aufgenommen. Die Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Syntex R3-Diffraktometer mit $Mo-K_{\alpha}$ Strahlung und Graphitmonochromator in $\omega/2\theta$ -Scan-Technik durchgeführt und mit dem Programm SHELX97-2 [26b] gelöst und verfeinert.

4.1. Umsetzung von **1a** mit NO_2BF_4

$[C_5Cl_4Br]Mn(CO)_3$ (590 mg, 1.40 mmol) werden in 15 ml Et_2O gelöst und bei $-78^{\circ}C$ nach Zugabe von 0.88 ml $BuLi$ -Lösung (1.40 mmol) für 15 min gerührt. Zu der so erzeugten roten Lösung von **1a** gibt man 186 mg NO_2BF_4 (1.40 mmol), wobei sich die Reaktionslösung sofort dunkelbraun färbt. Man läßt über Nacht auf RT

kommen und bringt im Vakuum zur Trockene. Die durch Aufnahme mit Hexan erhaltene Suspension wird über Kieselgel filtriert, und das Filtrat wieder im Vakuum zur Trockene eingedampft. Es bleiben hell braune Kristalle zurück, die durch ihre IR- und ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten als $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{H}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ identifiziert werden [30].

4.2. Umsetzung von **1a** mit NOBF_4

Zu 1.40 mmol in situ dargestelltem **1a** (sh. oben) werden bei -78°C 163 mg NOBF_4 (1.40 mmol) gegeben, wobei sich die Lösung grün färbt, und unter Rühren wird über Nacht auf RT gebracht. Die nun dunkelbraune Suspension wird filtriert, und das Filtrat nach Waschen mit destilliertem Wasser und anschließendem Trocknen über MgSO_4 und erneutem Filtrieren im Vakuum zur Trockene gebracht. Die zurückbleibenden hellbraunen Kristalle werden IR- und NMR-spektroskopisch als $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{H}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ identifiziert (siehe oben).

4.3. Umsetzung von **1a** mit $p\text{-(NO}_2\text{)-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2^+\text{BF}_4^-$

Aus $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (300 mg, 0.72 mmol) und 0.49 ml BuLi-Lösung (0.78 mmol) wird bei -78°C in Et_2O eine Lösung von **1a** hergestellt und mit 185 mg pNitrobenzoldiazoniumtetrafluoroborat (0.78 mmol) versetzt. Die rote Lösung wird über Nacht unter Rühren auf RT gebracht und dann mit 10 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und nach Filtration im Vakuum eingengt. Das zurückbleibende braune Öl wird in Hexan aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Filtrat ergibt nach dem Einengen gelbe Kristalle, die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch als Mischung aus $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ und $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{H}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ identifiziert werden. Daneben zeigten sich im 'Aromaten-Bereich' einige schwache Signale, die möglicherweise von Nitrobenzol herrühren könnten.

4.4. Umsetzung von **1e** mit $p\text{-(NO}_2\text{)-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2^+\text{BF}_4^-$

$[\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (100 mg) werden bei RT in 10 ml Et_2O gelöst und nach Abkühlen auf -78°C mit 0.29 ml BuLi-Lösung (0.46 mmol) versetzt. Nach 15 min Rühren wird 150 mg $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2^+\text{BF}_4^-$ (0.63 mmol) zugesetzt und die entstandene Suspension, die sich bald schwarz färbt, über Nacht auf RT gebracht. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum verdampft, und der verbliebene schwarze ölige Rückstand nach Aufnahme in 150 ml Pentan über Kieselgel filtriert. Das erhaltene gelbe Filtrat wird im Vakuum zur Trockene eingengt, wobei die Farbe über grün nach blau umschlägt und 233 mg eines blauen Öls zurückbleiben. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Un-

tersuchung zeigt neben den Signalen von $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{H}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ nur die von Nitrobenzol.

4.5. Umsetzung von **1a** mit Diazocyclopentadien

4.5.1. In THF

$[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (165 mg, 0.39 mmol) werden in 10 ml THF gelöst und bei -60°C mit 0.24 ml BuLi-Lösung (0.38 mmol) versetzt. Nach 15 min Rühren wird zum dunkelroten Reaktionsgemisch eine Lösung von Diazocyclopentadien in Pentan zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 30 min bei -60°C und weitere 30 min bei RT gerührt und das tiefdunkelrote Reaktionsgemisch dann bei RT vom Lösungsmittel im Vakuum befreit. Der dabei erhaltene rotbraune ölige Rückstand wird zweimal mit je 20 ml Pentan gewaschen. Das Waschpentan enthält nichtumgesetztes Diazocyclopentadien und wenig $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br}]\text{Mn}(\text{CO})_3$. Zurück bleiben 105 mg eines rotbraunen hygroskopischen Pulvers. Auflösen in Et_2O und Hydrolyse mit Wasser führt zu Schwarzfärbung und offensichtlicher Zersetzung. Das ^1H -NMR-Spektrum ($\text{DMSO-}d_6$) zeigt neben zwei Multipletts von THF bei $\delta = 1.8$ und 3.7 ein Singulett bei 5.78 ppm und ein Multiplett bei 6.26 ppm im relativen Intensitätsverhältnis von etwa 1:4.

4.5.2. In Et_2O

$[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (250 mg, 0.59 mmol) werden bei -50°C in 5 ml Et_2O gelöst und mit 0.36 ml BuLi-Lösung (0.58 mmol) versetzt. Nach 15 min Rühren wird eine Lösung von Diazocyclopentadien in Pentan zugetropft, wobei sofort eine Farbvertiefung nach Dunkelrot beobachtet wird. Nach 30 min Rühren bei -30°C wird auf RT aufgetaut und dann das Lösungsmittel abgezogen. Als Rohprodukt verbleibt ein dunkelrotes Öl, das mit 20 ml Pentan versetzt und filtriert wird. Der Rückstand (55 mg) enthält laut IR-Spektrum keinen Metallcarbonyl-Komplex und wird deshalb verworfen. Die Pentanlösung wird zur Trockene gebracht, wobei 260 mg eines dunkelroten Öls zurückbleiben. IR-spektroskopisch zeigt sich die Anwesenheit von **1a** ($\nu = 2012$ und 1828 cm^{-1}) und dessen Hydrolyseprodukt $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{H}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\nu = 2044$ und 1972 cm^{-1}). Nach Filtration über Kieselgel und Einengen zur Trockene lassen sich hieraus 7 mg $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{H}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (3.5% Ausbeute) isolieren.

4.6. Umsetzung von **1a** mit Tetrachlordiazocyclopentadien

Die bei -50°C aus 250 mg $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (0.59 mmol) und 0.36 ml BuLi-Lösung (0.59 mmol) erhaltene Lösung von **1a** in 5 ml Et_2O wird nach 15 min Rühren mit 136 mg $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{N}_2$ (0.59 mmol) versetzt. Es wird

jeweils für weitere 15 min bei dieser Temperatur und bei RT gerührt, bevor das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wird. Der dunkelrote ölige Rückstand wird mit 20 ml Pentan gewaschen.

IR-Spektrum des Rohproduktes **2-Li** (Nujol, 4000–600 cm^{-1}): 2044 s, 1979 s, 1573 m, 1265 m, 1226 w, 1053 m, 655 m, 617 m. Beim Liegenlassen der Verreibung an Luft verschwinden nach wenigen Minuten alle Banden mit Ausnahme derer bei 2044 und 1979 cm^{-1} .

2-Li wird in 2 ml Et_2O gelöst, mit Wasser versetzt und dann an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Ein gelber Vorlauf enthält im wesentlichen $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{H}]\text{Mn}(\text{CO})_3$. Die nachfolgende orange-gelbe Fraktion ergibt bei Abkühlung auf -78°C einen feinkristallinen orangefarbenen Niederschlag, **2**: 152 mg, entsprechend 45% Ausbeute. Umkristallisation aus siedendem Pentan führt zu Kristallen, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet sind.

IR (4000–600 cm^{-1} , Nujol): 3282 m ($\nu_{\text{N-H}}$), 2034 s, 1958 s (ν_{CO}), 1581 s, 1562 s, 1544 s, 1511 s ($\nu_{\text{C-C}}/\nu_{\text{C=N}}$), 1232 m, 1051 m, 824 m, 755 m, 655 m 618 m. $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 10.29$ (N–H in **2**), 5.63 (C–H in **2a**); (in C_6D_6): $\delta = 9.03$ $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 227.7$ (Mn–CO), 135.5/134.9/106.3/104.0 und 120.7/94.5/86.0 ($\text{C}_5\text{Cl}_4 = \text{N-NH-C}_5\text{Cl}_4$).

Analyse: $\text{C}_{13}\text{HCl}_8\text{MnNO}_3$; ber./gef.: C, 27.30/26.03; H, 0.18/0.71; N, 4.90/4.72%.

4.7. Umsetzung von **1a** mit Tosylazid

Eine Lösung von 1.40 mmol in situ dargestelltem **1a** in 15 ml Et_2O wird bei -78°C mit 0.24 ml Tosylazid (1.50 mmol) versetzt, wobei sofort ein grünelber Niederschlag ausfällt. Man läßt über Nacht auf RT kommen, zentrifugiert den Niederschlag ab und bringt die Lösung im Vakuum zur Trockene. Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt aus dem Filtrat ein gelbes Öl zurück, das sich am Licht schnell dunkelgrün färbt: **3a** (368 mg, 96% Ausbeute).

IR: (Nujol, cm^{-1}): 2039 s, 1969 s (ν_{CO}), 2132 m ($\nu_{\text{N=N-N}}$) $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , δ): 220.8 (Mn–CO), 101.7, 94.4, 87.9 ($\text{C}_5\text{Cl}_4\text{N}_3$).

Analyse: $\text{C}_8\text{Cl}_4\text{MnN}_3\text{O}_3$; ber./gef.: C, 25.10/25.3; H, 0.00/0.0; N, 10.96/10.6. EIMS: $m/z = 383$ (M^+), 299 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 273 ($\text{MnC}_5\text{Cl}_4\text{NH}_2$), 258 ($\text{MnC}_5\text{Cl}_4\text{H}$).

4.8. Umsetzung von **1b** mit Tosylazid

Eine Lösung von 534 mg $[\text{C}_5\text{Cl}_4\text{Br}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (1.27 mmol) in 5 ml THF wird bei -78°C mit 7.91 ml BuLi-Lösung (12.7 mmol) versetzt. Nach 5min Rühren wird mit 20 ml kaltem (!) Hexan versetzt und 10 min lang gerührt. Von dem hierbei entstandenen beigefarbenen Niederschlag wird die überstehende Lösung mittels

Teflonkanüle und Stickstoffüberdruck abgepresst, erneut mit 20 ml kaltem Hexan verrührt und wiederum mittels kanüle von der Waschlösung abgetrennt. Das so erhaltene lösungsmittelfeuchte **1b** wird in 10 ml THF mit 0.41 ml Tosylazid (2.54 mmol) bei -78°C versetzt, wobei sich sofort eine dunkelbraune Suspension ergibt. Nachdem über Nacht auf RT gebracht wurde, wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene gebracht. Der dunkelbraune Rückstand wird in Pentan aufgenommen und die Suspension über Kieselgel filtriert. Nach Einengen im Vakuum bleibt von dem Filtrat ein gelblichbraunes Pulver zurück: 188 mg Ausbeute. Laut ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ (in C_6D_6) handelt es sich um eine 1:6- Mischung aus $[\text{C}_5\text{Cl}_3\text{H}_2]\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\delta(^1\text{H}) = 3.85$, $\delta(^{13}\text{C}) = 99.2$, 98.5, 77.0) und vermutlich $[\text{C}_5\text{Cl}_3\text{H}(\text{N}_3)]\text{Mn}(\text{CO})_3$, **3b'**, ($\delta(^1\text{H}) = 3.65$, $\delta(^{13}\text{C}) = 221.5$, 103.2, 96.5, 90.7, 89.9, 72.8).

4.9. Umsetzung von **1c** mit Tosylazid

Eine Lösung von 500 mg $[\text{C}_5\text{Br}_5]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (0.80 mmol) in 15 ml Et_2O wird bei -78°C mit 0.50 ml BuLi-Lösung (0.80 mmol) versetzt und 10 min gerührt. Zu der so erhaltenen Lösung von **1c** wird 0.125 ml Tosylazid (0.80 mmol) zugegeben, wobei sich die Lösung sofort dunkel färbt. Man läßt über Nacht auf RT kommen, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und digeriert den Rückstand mit Pentan. Die so erhaltene Suspension wird über Kieselgel filtriert, und das gelbe Filtrat wird im Vakuum vollends eingengt. Es bleiben grüne Kriställchen zurück, die sich am Licht schnell dunkel färben.

IR (Nujol, cm^{-1}): 2040 s, 1977 s (ν_{CO}), 2126 m ($\nu_{\text{N=N-N}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 106.7$, 86.3, 76.2 ($\text{C}_5\text{Br}_4\text{N}_3$).

4.10. Umsetzung von **1d** mit Tosylazid

Zu einer Lösung von **1d**, die durch Reaktion von 1.00 g $[\text{C}_5\text{Br}_5]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (1.60 mmol) und 2.00 ml BuLi-Lösung (3.20 mmol) bei -78°C in 15 ml Et_2O erhalten wurde, werden 0.50 ml Tosylazid (3.20 mmol) gegeben. Die erhaltene grünelbe Suspension wird unter Rühren über Nacht auf RT gebracht, wobei sie sich völlig schwarz verfärbt. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum vollständig verdampft wurde, wird der Rückstand mit Pentan verrührt und die erhaltene Suspension über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird zur Trockene gebracht, wobei **3d** als schwarzes Pulver zurückbleibt.

IR (Nujol, cm^{-1}): 2038 s, 1972 s (ν_{CO}), 2125 ($\nu_{\text{N=N-N}}$) $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 221.6$ (Mn–CO), 105.1, 75.5, 67.0 (C_5R_5). Massenspektrum (EI): $m/z = 561$ M^+ , 505 [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$]. (zusätzliche Peaks von **3c**: 522 [M^+], 494 [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 466 [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 438 [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$] sowie von **4c**: 535 [M^+], 507 [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 479 [$\text{M}^{++} - 2\text{CO}$], 451 [$\text{M}^{++} - 3\text{CO}$]).

4.11. Umsetzung von **1e** mit Tosylazid

(a) Eine Lösung von 100 mg $[\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (0.42 mmol) in 10 ml THF wird bei -78°C mit 0.26 ml BuLi-Lösung (0.42 mmol) 15 min gerührt und dann mit 0.10 ml Tosylazid (0.63 mmol) tropfenweise versetzt, wobei sich die Reaktionslösung rotbraun verfärbt. Nachdem über Nacht auf RT erwärmt wurde, wird die nun dunkelgelbe Lösung im Vakuum zur Trockene gebracht. Das erhaltene dunkelgelbe Öl wird mit 30 ml Pentan extrahiert und der so erhaltene Extrakt über Kieselgel filtriert. Das Kieselgel wird mit weiteren 80 ml Pentan ausgewaschen und die vereinigten Filtrate werden im Vakuum zur Trockene gebracht. Es bleiben 29 mg eines graugrünen Feststoffes zurück, der sich nach seinem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum aus 35% Edukt ($\delta = 4.01$ t, 3.53 t, in C_6D_6) und zu 65% aus **3e** ($\delta = 3.78$ t, 3.45 t, 3.34 t, in C_6D_6) zusammensetzt.

(b) $[\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (100 mg, 0.42 mmol), gelöst in 10 ml THF, werden bei -78°C mit 5.20 ml BuLi-Lösung versetzt. Nach 15 min Rühren werden 1.42 ml Tosylazid (9.14 mmol) zugetropft, wobei sich die Lösung schwarz färbt. Nach weiteren 45 min Reaktionszeit wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und der braune Rückstand mit 30 ml Pentan extrahiert. Der Extrakt wird über Kieselgel filtriert und dann im Vakuum bei 0°C zur Trockene eingeeengt. Es bleiben 143 mg eines gelben Öls zurück, das sich laut $^1\text{H-NMR}$ aus Tosylazid und einer 1:4-Mischung aus Edukt und **3e** zusammensetzt. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 111.3, 93.2, 78.4, 76.6, 69.3$ (C_5R_5).

EIMS: (a) ('elapse-time' = 4.4 s) $m/z = 279$ [M^+], 251 [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 223 [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 195 [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 167 [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{N}_2$]; (b) ('elapse time' = 2 min 30.8 s) 253 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{ClNH}_2\text{MnC}_3\text{O}_3$), 225/197/169 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{ClNH}_2\text{-MnC}_n\text{O}_n$, $n = 2/110$), 133 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{NMn}$).

HRMS für $\text{C}_8\text{H}_3^{35}\text{ClN}_3\text{MnO}_3$: ber.: 278.9243; gef.: 278.9237.

HRMS für $\text{C}_6\text{H}_3^{35}\text{ClN}_3\text{MnO}$: ber.: 222.9345; gef.: 222.9341.

4.12. Umsetzung von **1f** mit Tosylazid

$[\text{C}_5\text{H}_4\text{Br}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (200 mg, 0.71 mmol) werden in 15 ml THF mit 0.49 ml *t*-BuLi-Lösung (0.78 mmol) bei -78° zu einer Lösung von $[\text{C}_5\text{H}_4\text{Li}]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**1f**) umgesetzt. Nach 15 min Rühren werden 0.16 ml Tosylazid (1.06 mmol) zugetropft und die orangefarbene Reaktionslösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nachdem die Lösung im Vakuum zur Trockene gebracht wurde, wird mit 30 ml Pentan extrahiert und der Extrakt über Kieselgel filtriert. Das Kieselgel wird mit weiteren 50 ml Pentan eluiert, und die vereinigten Filtrate werden im Vakuum zur Trockene gebracht. Es bleiben 175 mg eines orangefarbenen Öls zurück, das sich nach seinem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum aus einer 76:24

Mischung von $[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_3]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**1f**) und $[\text{C}_5\text{H}_5]\text{Mn}(\text{CO})_3$ zusammensetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.74$ (s, br, 2H), 3.59 (s, br, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 116.3, 79.5, 71.7$ (C_5R_5). IR (in Substanz, cm^{-1}): 2123 s (νNNN), 2020 s, 1925 s (νCO) EIMS: $m/z = 245$ [M^+], 217/189/161 [$\text{M}^+ - n\text{CO}$], $n = 1, 2, 3$, 133 [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{N}_2$] sowie von **4f**: 219 [M'^+], 191/163/135 [$\text{M}'^+ - n\text{CO}$], $n = 1, 2, 3$). HRMS für $\text{C}_8\text{H}_4\text{MnN}_3\text{O}_3$: ber.: 244.9633; gef.: 244.9632; HRMS für $\text{C}_6\text{H}_4\text{MnN}_3\text{O}$: ber.: 188.9735; gef.: 188.9735.

4.13. Umsetzung von **3a** mit NaBH_4

Eine Lösung von 500 mg **3a** (1.30 mmol) in 15 ml wäßrigem Ethanol wird mit überschüssigem NaBH_4 versetzt. Nach 24 h Rühren bei RT wird die entstandene orangefarbene Suspension mit verdünnter Essigsäure neutralisiert und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockene gebracht. Das erhaltene gelbe Pulver wird aus THF umkristallisiert, wobei **4a** in Form luftstabiler gelber Kristalle isoliert wird. Ausbeute: 367 mg (79%). NMRspektroskopisch zeigt sich allerdings, daß das Produkt neben dem bereits früher von uns beschriebenen **4a** etwa 16% einer weiteren Verbindung enthält, bei der es sich um $[\text{C}_5\text{Cl}_3\text{H}(\text{NH}_2)]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**4b'**) handeln dürfte. Weitere Versuche der Umkristallisation führten lediglich zu einer Anreicherung an **4b'**.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.60$ (NH_2), 3.98 (C_5H). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 222.0$ (MnCO), 120.1, 95.6, 81.0, 79.0, 71.9 (C_5R_5).

4.14. Umsetzung von **3e** mit NaBH_4

Das wie oben beschrieben aus 100 mg $[\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl}]\text{Mn}(\text{CO})_3$, 0.29 ml BuLi-Lösung und 0.10 ml Tosylazid erhaltene Gemisch aus Edukt und **3e** wird in 10 ml Ethanol aufgenommen und mit 50 mg NaBH_4 (1.26 mmol) versetzt. Nach 24 h Rühren wird mit verdünnter Essigsäure hydrolysiert und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei 98 mg eines gelbweißen Feststoffs isoliert werden. Dieser wird in 15 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und mit 2m HCl ausgeschüttelt. Die saure wäßrige Phase wird abgetrennt, mit Natronlauge neutralisiert und dreimal mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockene gebracht. Es bleiben 30 mg eines gelbbraunen Öls zurück, das beim Stehen langsam kristallisiert: **4e** (28%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.04$ (s, br, 1H, C_5H), 3.50 (t, 1H, C_5H), 3.14 (s, br, 1H, C_5H), 2.21 (s, br, 2H, NH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 127.5, 83.7, 77.1, 74.1, 61.8$

(C₅R₅). EIMS: $m/z = 253$ [M⁺], 225/197/169 [M⁺ – 1/2/3CO], 133 [MnC₅H₄N], 55 [Mn⁺]. HRMS für C₈H₅³⁵CINMnO₃: ber.: 252.9340; gef.: 252.9338.

Anerkennung

Unser Dank gilt vor allem Herrn Prof Dr Wolfgang Beck für seine andauernde wohlwollende Unterstützung dieser Arbeiten, aber auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung.

Literatur

- [1] Teil XXV: K. Sünkel, C. Stramm, *Inorg. Chim. Acta* 298 (2000) 33.
- [2] siehe z.B.: N.J. Coville, K.E. du Plooy, W. Pickl, *Coord. Chem. Rev.* 116 (1992), S. 41 ff.
- [3] eine Zusammenfassung findet sich in: A.N. Nesmeyanov, *Pure Appl. Chem.* 17 (1968) 211.
- [4] G.R. Knox, P.L. Pauson, D. Wilson, E. Solcaniova, S. Toma, *Organometallics* 9 (1990) 301.
- [5] I.R. Butler, S. Quayle, *J. Organomet. Chem.* 552 (1998) 63.
- [6] B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K. Wurst, M. Mitterböck, K.-H. Ongania, G. Opromolla, P. Zanello, *Organometallics* 18 (1999) 4325.
- [7] z.B.: H. Plenio, D. Burth, *Organometallics* 15 (1996) 1151.
- [8] G.R. Knox, P.L. Pauson, D. Willison, *J. Organomet. Chem.* 450 (1993) 177.
- [9] M. Kurosawa, T. Nankawa, T. Matsuda, K. Kubo, M. Kurihara, H. Nishihara, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 5113.
- [10] H.-F. Klein, K. Ellrich, B. Hammerschmitt, U. Koch, G. Cordier, *Z. Naturforsch. Teil B* 45 (1990) 1291.
- [11] M.R. Buchmeiser, N. Schuler, G. Kaltenhauser, K.-H. Ongania, I. Lagoja, K. Wurst, H. Schottenberger, *Macromolecules* 31 (1998) 3175.
- [12] (a) J.E. Sheats, M.D. Rausch, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 3245. (b) A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'kenau, L.S. Isaeva, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 183 (1968) 606.
- [13] M. Cais, N. Narkis, *J. Organomet. Chem.* 3 (1965) 269.
- [14] K. Sünkel, D. Steiner, *J. Organomet. Chem.* 368 (1989) 67.
- [15] K.-P. Stahl, G. Boche, W. Massa, *J. Organomet. Chem.* 277 (1984) 113.
- [16] J.E. Sheats, W.C. Spink, R.A. Nabinger, D. Nicol, G. Hlatky, *J. Organomet. Chem.* 251 (1983) 93, und dort zitierte Literatur.
- [17] (a) M. Herberhold, M. Ellinger, W. Kremnitz, *J. Organomet. Chem.* 241 (1983) 227. (b) N. Montserrat, A.W. Parkins, A.R. Tomkins, *J. Chem. Res. (S)* (1995) 336.
- [18] G.R. Knox, *Proc. Chem. Soc.* (1959) 56.
- [19] (a) H. Grubert, K.L. Rinehart, *Tetrahedron Lett.* (1959) 16. (b) V.F. Helling, H. Shechter, *Chem. Ind.* (1959) 1157. (c) E.G. Perevalova, K.I. Grandberg, N.A. Zhariko-va, S.P. Gubin, A.N. Nesmeyanov, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* (1960) 796. (d) R. Salter, T.E. Pickett, C.J. Richards, *Tetrahedron: Asymmetry* 9 (1998) 4239.
- [20] A.N. Nesmeyanov, V.N. Drozd, V.A. Sazonova, *Dokl. Chem. Proc. Acad. Sci. USSR* 148 (1963) 476.
- [21] P. Brun, P. Vierling, J.G. Riess, G. LeBorgne, *Organometallics* 6 (1987) 1032.
- [22] H. Egger, A. Nikiforov, *Monatsh. Chem.* 100 (1968) 483.
- [23] C.F. Barrientos-Penna, F.W.B. Einstein, D. Sutton, A.C. Willis, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2740.
- [24] E.T. McBee, G.W. Calundann, T. Hodgins, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 4260.
- [25] A.N. Nesmeyanov, V.N. Drozd, V.A. Sazonova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 150 (1963) 321.
- [26] (a) PLATON 98: A.L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* 46 (1990) C34. (b) SHELX97, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). G.M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, 1998. (c) ORTEP3 for Windows, L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 565. Alle Programme implementiert in WINGX 1.61, L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 837.
- [27] (a) K.J. Reimer, A. Shaver, *Inorg. Synth.* 20 (1980) 188. (b) K. Sünkel, C. Stramm, M. Lang, W. Kempinger, J. Hofmann, *Inorg. Chim. Acta* 269 (1998) 111.
- [28] W.E. Doering, C.H. dePuy, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 5955.
- [29] G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Band I, Enke Verlag, Stuttgart, 1981, S.1955 und dort zitierte Literatur.
- [30] K. Sünkel, D. Motz, *Chem. Ber.* 121 (1988) 799.