

# Umsetzungen der lithiierten Halbsandwich-Komplexe $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{-Li}$ ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) mit organischen Carbonylverbindungen <sup>☆</sup>

Max Herberhold <sup>\*</sup>, Martin Biersack

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth, Deutschland

Eingegangen den 13. Februar 1995

## Abstract

The reactions of the lithiated half-sandwich complex  $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{-Li}$  ([Cym]-Li, **2a**) with derivatives of organic dicarboxylic acids have been investigated with the goal of introducing several cymantrenyl ([Cym]) substituents in close proximity into organic molecules. The carboxylic acid chlorides of terephthalic and fumaric acid give, after reaction with excess **2a** in THF solution and chromatography of the primary lithium compounds on silica, the bis(dicymantrenylcarbinols),  $[\text{Cym}]_2\text{C}(\text{OH})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{OH})[\text{Cym}]_2$  (**13a**) and *E*- $[\text{Cym}]_2\text{C}(\text{OH})\text{-CH=CH-C}(\text{OH})[\text{Cym}]_2$  (**17a**) which contain four cymantrenyl units. Phthaloyl chloride produces a product with isobenzofuranol skeleton and three cymantrenyl substituents. Cyclic anhydrides such as maleic and phthalic anhydride lead to lactons containing two geminal cymantrenyl groups.

With chloroformates, the lithiated derivatives of cymantrene and cyrhetrene,  $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{-Li}$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**2a**),  $\text{Re}$  (**2b**)) can be directly converted to tris(cymantrenyl)- and tris(cyrhetrenyl) carbinol,  $[\text{Cym}]_3\text{C-OH}$  (**18a**) and  $[\text{Cyr}]_3\text{C-OH}$  (**18b**), respectively. In the presence of paraformaldehyde complexes **2a,b** are first converted into the hydroxymethyl compounds  $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{OH}$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**21a**),  $\text{Re}$  (**21b**)) which then react, by further lithiation and formaldehyde insertion steps, to give 1,2-bis(hydroxymethyl) half-sandwiches,  $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{OH})_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**22a**),  $\text{Re}$  (**22b**)). Starting from thionyl chloride and **2a**, dicymantrenyl sulfoxide,  $[\text{Cym}]_2\text{SO}$  (**28a**), is obtained. The new complexes have been characterized on the basis of their <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR data.

## Zusammenfassung

Die Reaktionen des lithiierten Halbsandwich-Komplexes  $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{-Li}$  ([Cym]-Li, **2a**) mit Derivaten organischer Dicarbonsäuren wurden mit dem Ziel untersucht, mehrere Cymantrenyl-Substituenten ([Cym]) nahe beieinander in organische Moleküle einzubauen. Die Säurechloride der Terephthalsäure und Fumarsäure ergeben, nach Umsetzung mit überschüssigem **2a** in THF-Lösung und Chromatographie der primären Lithiumprodukte an Kieselgel, die Bis(dicymantrenylcarbinole),  $[\text{Cym}]_2\text{C}(\text{OH})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{OH})[\text{Cym}]_2$  (**13a**) und *E*- $[\text{Cym}]_2\text{C}(\text{OH})\text{-CH=CH-C}(\text{OH})[\text{Cym}]_2$  (**17a**), die vier Cymantrenyl-Einheiten enthalten. Phthaloylchlorid liefert ein Produkt mit Isobenzofuranol-Gerüst und drei Cymantrenyl-Substituenten. Cyclische Anhydride wie Malein- und Phthalsäureanhydrid führen zu Lactonen mit zwei geminalen Cymantrenyl-Gruppen.

Mit Chlorameisensäureester lassen sich die lithiierten Derivate des Cymantrens und Cyrhetrens,  $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{-Li}$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**2a**),  $\text{Re}$  (**2b**)), direkt in Tris(cymantrenyl)- und Tris(cyrhetrenyl)carbinol,  $[\text{Cym}]_3\text{C-OH}$  (**18a**) bzw.  $[\text{Cyr}]_3\text{C-OH}$  (**18b**), überführen. Mit Paraformaldehyd werden **2a,b** zuerst in die Hydroxymethyl-Verbindungen  $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{OH}$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**21a**),  $\text{Re}$  (**21b**)) umgewandelt, die bei erneuter Lithiierung und Formaldehyd-Insertion zu 1,2-Bis(hydroxymethyl)-Halbsandwich-Komplexen,  $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{OH})_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**22a**),  $\text{Re}$  (**22b**)) weiterreagieren. Aus Thionylchlorid wird mit **2a** das Dicymantrenyl-Sulfoxid,  $[\text{Cym}]_2\text{SO}$  (**28a**), erhalten. Die neuen Komplexe wurden anhand ihrer <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren charakterisiert.

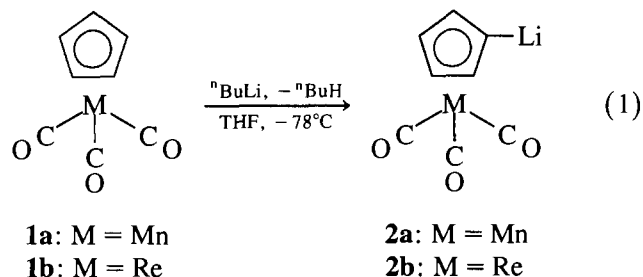
**Keywords:** Manganese; Rhenium; Lithiated half-sandwich complexes; Cyclopentadienyl complexes

<sup>☆</sup> Abkürzungen: Cp =  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ); CpMn(CO)<sub>3</sub> = Cymantren; [Cym] = Cymantrenyl,  $[(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{-}]$ , [Cyr] = Cyrhetrenyl,  $[(\text{CO})_3\text{ReC}_5\text{H}_4\text{-}]$ ; <sup>n</sup>Bu = n-Butyl (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-). Die Buchstaben **a** und **b** im Numerierungssystem beziehen sich jeweils auf Mangan- oder Rhenium-Verbindungen.

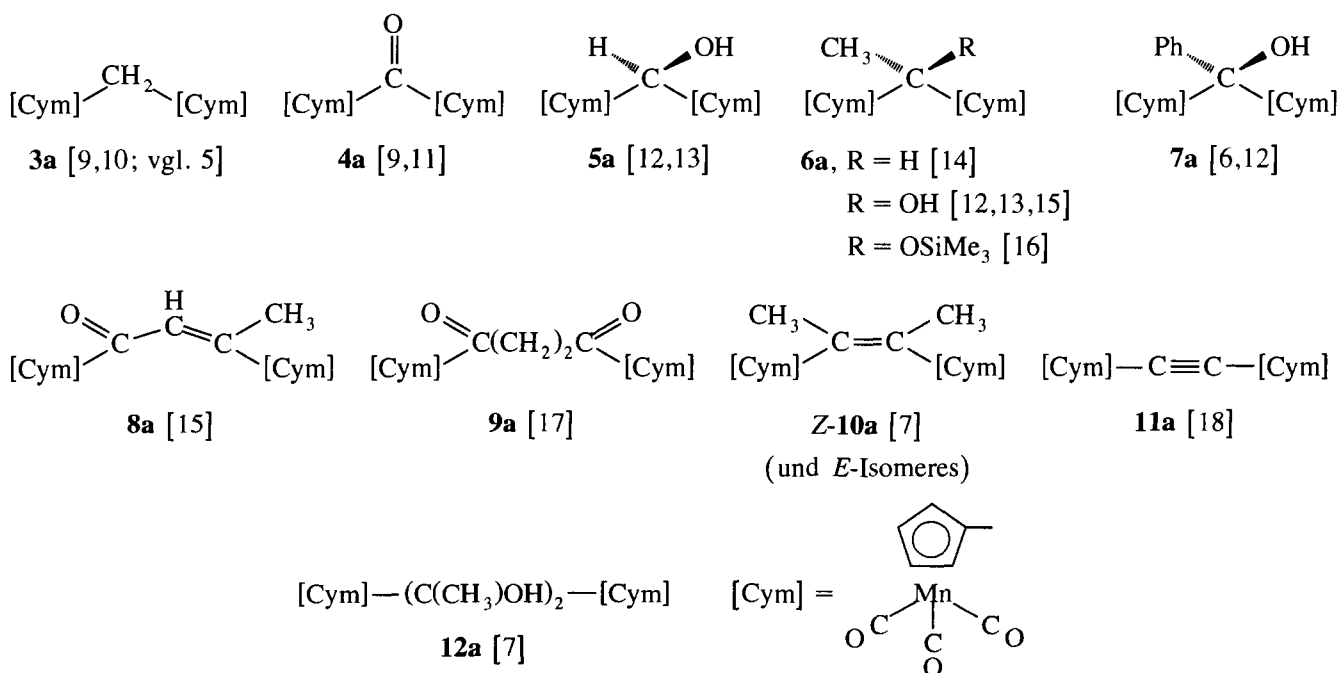
<sup>\*</sup> Corresponding author.

## 1. Einleitung

Organische Verbindungen mit einem oder mehreren Cymantrenyl-Substituenten lassen sich in der Regel ausgehend von Cymantren (**1a**) über die lithiierte Zwischenstufe  $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{-Li}$  (**2a**) erhalten. Die erstmals von Nesmeyanov et al. [1] beschriebene Lithiierung von **1a** ist heute eine etablierte Methode [vgl. 2–7]; sie verläuft nahezu quantitativ (Gl. 1). In analoger Weise kann Cyrhetren (**1b**) mit  ${}^n\text{BuLi}$  zu **2b** metalliert werden [8].



In Schema 1 sind die bisher bekannten zweikernigen Komplexe zusammengestellt, in denen zwei Cymantrenyl-Einheiten über organische Brücken verknüpft sind [5,7,9–18]. Nur in wenigen Fällen (**5a–8a**) wurden die Komplexe über **2a** als Zwischenstufe dargestellt. Besonders erstaunlich ist darüber hinaus, daß bisher keine Umsetzungen von **2a** mit organischen Säurechloriden oder Säureestern beschrieben wurden, die Cymantrenyl-ketone **4a** und **9a** wurden auf anderem Wege erhalten.



Schema 1. Verbindungen mit zwei Cymantrenyl-Substituenten.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die lithiierten Halbsandwich-Chalkogenole,  $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{-ELi}$  (M = Mn, Re; E = S, Se, Te), und ihre Umsetzungen mit organischen Säurechloriden [19] waren zum Vergleich die analogen Umsetzungen der chalkogenfreien Halbsandwich-Organyle **2a,b** von Interesse. Wir haben daher eine Reihe von Reaktionen zwischen dem lithiierten Halbsandwich-Mangankomplex **2a** und Säurechloriden, Säureestern und Säureanhydriden durchgeführt in dem Bestreben, mehrere Cymantrenyl-Substituenten in räumlicher Nähe nebeneinander in organische Moleküle einzubauen. In einer Reihe von Fällen wurde sichergestellt, daß die Umsetzungen von **2b** zu ganz analogen Produkten führen.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

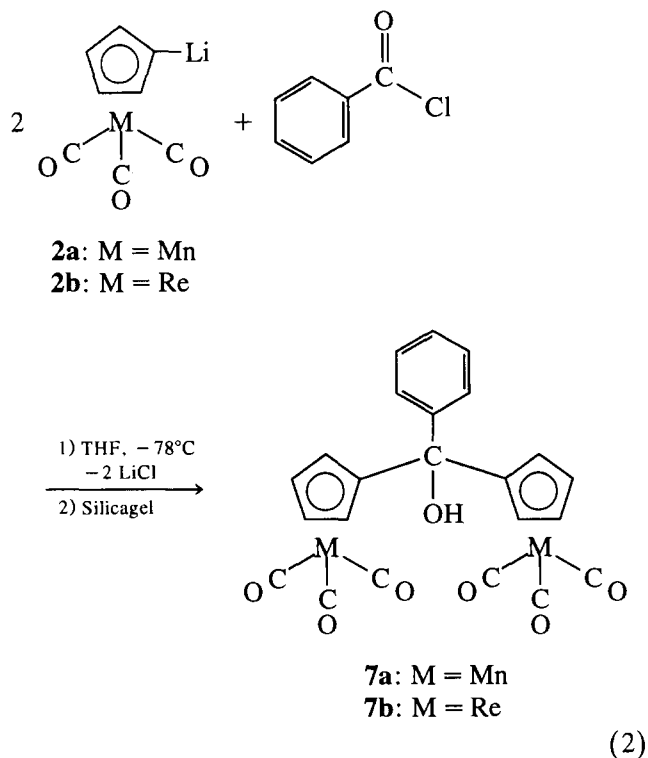
### 2.1. Darstellung der Verbindungen

Cymantren (**1a**) und Cyrhetren (**1b**) reagieren in THF-Lösung bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  ${}^n\text{BuLi}$  glatt zu den lithiierten Cyclopentadienylderivaten **2a,b**, die in Lösung direkt weiter umgesetzt werden können (Gl. 1).

#### 2.1.1. Umsetzungen mit Säurechloriden

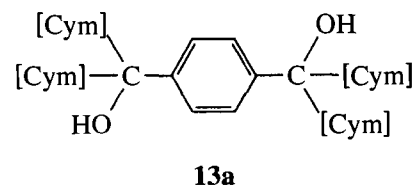
Mit Benzoesäurechlorid bilden **2a,b** über die Benzoylderivate,  $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{-C(O)Ph}$  (M = Mn, Re),

hinweg Phenylcarbinolate, die bei der Chromatographie über Kieselgel zu den bekannten Phenylcarbinolen **7a,b** hydrolysiert werden (Gl. 2):

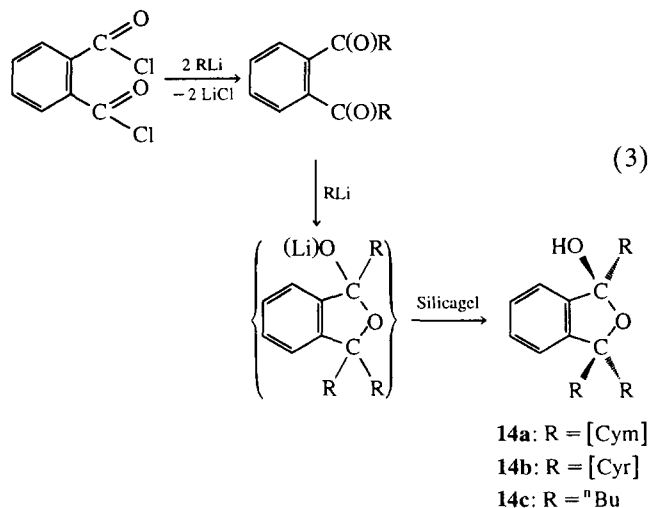


Die Umsetzung von Benzoyl-cymantren,  $(\text{CO})_3\text{Mn-C}_5\text{H}_4\text{-C(O)Ph}$ , mit **2a** unter Bildung von **7a** wurde inzwischen von Rausch, Bitterwolf und Mitarbeitern [6] beschrieben, mit **2b** erhält man ein gemischtes Mn/Re-Carbinol [6]. In Gegenwart von Säuren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) bildet **7a** intensiv gefärbte Lösungen des Carbenium-Ions  $[\text{Cym}]_2\text{PhC}^+$ , die einige Tage beständig sind; nach den IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten ist die positive Ladung delokalisiert [12].

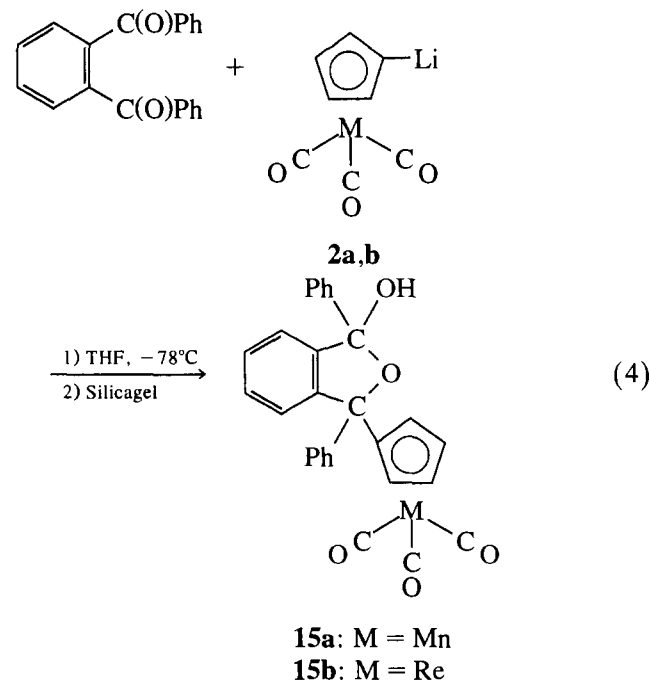
Wenn anstelle des monofunktionellen Benzoesäurechlorids das bifunktionelle Terephthalsäuredichlorid mit **2a** zur Reaktion gebracht wird, entsteht das schwerlösliche Produkt **13a** mit vier Cymantrenyl-Substituenten:



Dagegen bilden sich bei der Umsetzung von **2a,b** mit Phthalsäuredichlorid jeweils Derivate mit Isobenzofuran-Gerüst (**14a,b**), die nur 3 Halbsandwich-Reste enthalten (Gl. 3):



Es ist plausibel, daß dabei primär durch zweimalige LiCl-Abspaltung ein Diketon entsteht, das mit einem weiteren Äquivalent Lithiumorganyl (RLi) unter Ringschluß reagiert; die anschließende Hydrolyse auf Kieselgel ergibt dann (**14a-c**). Für das (nicht isolierte) Diketon als mögliche Zwischenstufe spricht die Reaktion (Gl. 4) von *ortho*-Benzoylbenzophenon mit **2a,b** zu den 1,3-Dihydro-isobenzofuranolen **15a,b**, die als *cis/trans*-Isomerengemisch (ca. 1:1) anfallen. (Die Phenylreste im planaren 1,3-Dihydro-isobenzofuran-Ring können *cis*- oder *trans*-ständig angeordnet sein.)

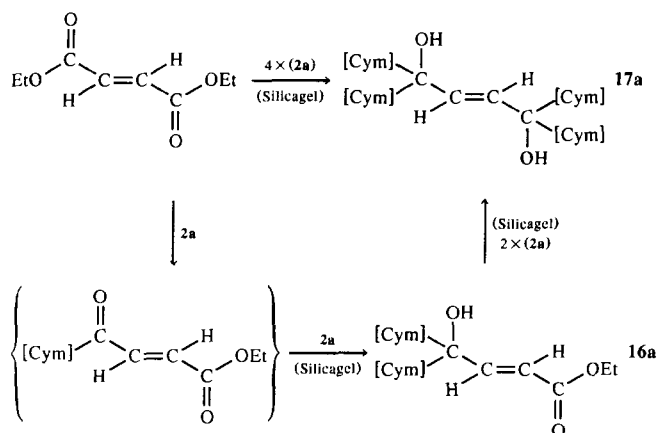


### 2.1.2. Umsetzungen mit Säureestern

Bei den Reaktionen von **2a** mit Fumarsäuredichlorid oder Fumarsäurediethylester (4:1) entsteht das schwerlösliche 1,1,4,4-Tetracymantrenyl-1,4-dihydroxy-*trans*-buten-2 (**17a**).

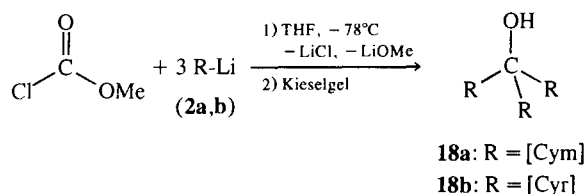
Im Falle des Fumaresters ließ sich die Umsetzung mit **2a** nach Reaktion nur einer Molekülhälfte auf der

Stufe **16a** anhalten, wenn die entsprechende Stöchiometrie eingehalten wurde:



Da die Ketofunktion der primär mit **2a** (1:1) entstehenden Vorstufe reaktiver ist als die Esterfunktion, führt die 2:1 Umsetzung selektiv zu **16a**.

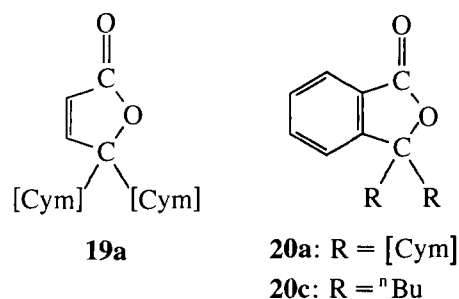
Bei der Reaktion von Chlorameisensäure-methylester mit überschüssigem **2a,b** entstehen erwartungsgemäß die dreikernigen Carbinole **18a,b**.



Wie bereits von Ginzburg et al. [20] gezeigt wurde, läßt sich Tris(cymantrenyl)carbinol **18a** auch in zwei Schritten durch Umsetzung von **2a** mit Di(cymantrenyl)keton (**4a**) darstellen; es ist als Vorstufe des Carbenium-Ions  $[\text{Cym}]_3\text{C}^+$  von Interesse. Als weiteres Edukt für eine Eintopfsynthese von **18a,b** kommt Phosgen (als Trimeres  $(\text{Cl}_3\text{CO})_2\text{CO}$ ) in Betracht.

### 2.1.3. Umsetzungen mit cyclischen Säureanhydriden

Bei Zugabe von Maleinsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid zu THF-Lösungen von Lithio-cymantren **2a** entstehen (unter formaler  $\text{Li}_2\text{O}$ -Eliminierung) die Lactone **19** und **20a**:

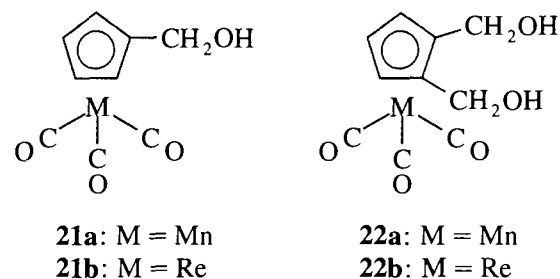


Lactonderivate des Typs **20** (= Phthalide) wurden bereits früher bei der Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit lithiierten Arylverbindungen erhalten [21]; analog

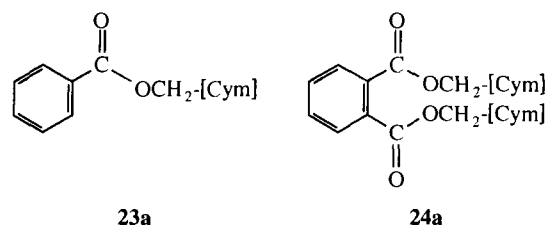
entsteht mit  $^n\text{Butyl-lithium}$  das Produkt **20c**. Es ist bemerkenswert, daß **20a** mit **2a** nicht mehr weiter zu **14a** reagiert.

### 2.1.4. Umsetzungen mit Formaldehyd

Mit Paraformaldehyd,  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , lassen sich über die Reaktion mit **2a,b** und nachfolgende Hydrolyse direkt die Hydroxymethyl-Verbindungen **21a,b** darstellen, die ursprünglich durch Reduktion der Formyl-Derivate  $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{H}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) erhalten worden waren [22,23]. Die Komplexe **21a,b** lassen sich erneut, in der *ortho*-Position zum Hydroxymethyl-Substituenten, lithieren. Bei der zweiten Metallierung ist die doppelte Menge an  $^n\text{BuLi}$  erforderlich, da zuerst die Hydroxy-Gruppe lithiiert wird [22]. Durch Zugabe von Paraformaldehyd und nachfolgende Hydrolyse können die Bis(hydroxymethyl)cyclopentadienyl-Verbindungen **22a,b** erhalten werden:



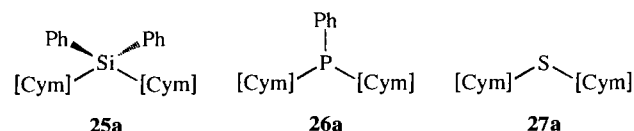
Das Lithiumderivat von **21a** reagiert mit Benzoesäurechlorid zum Benzoesäureester **23a**, mit Phthalsäuredichlorid zum Phthalsäurediester **24a**:



Erwartungsgemäß reagieren die Ester **23a** und **24a** unter den angewandten Bedingungen ( $25^\circ\text{C}$ ) nicht weiter mit  $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OLi}$ .

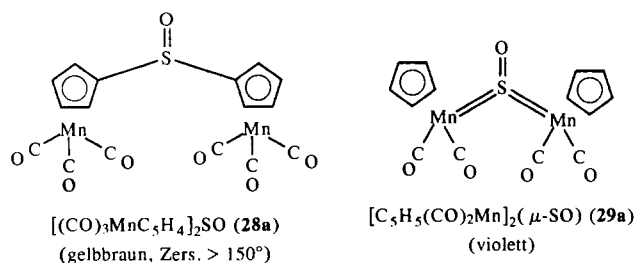
### 2.1.5. Umsetzungen mit Nichtmetallhalogeniden

Ähnlich wie die (in der vorliegenden Arbeit untersuchten) Reaktionen von **2a** mit Säurechloriden organischer Säuren lassen sich die Umsetzungen von **2a** mit Elementhalogeniden zur Synthese von Produkten verwenden, die mehrere Cymantrenyl-Substituenten enthalten [5]. Neuere Beispiele sind die zweikernigen Komplexe **25a–27a**, die aus **2a** und  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  [7],  $\text{PhPCl}_2$  [5] bzw.  $\text{SCl}_2$  [5] entstehen. Die Struktur von **25a** und **27a** wurde röntgenographisch bestimmt [7].



Wie schon von Nesmeyanov und Mitarbeitern [24] am Beispiel des Zinn(IV)-Komplexes  $\text{Sn}[\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3]_4$  gezeigt wurde, können bis zu vier Cymantrenyl-Reste an ein einziges Atom gebunden sein. Hinweise auf direkte intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Cymantrenyl-Substituenten sind bisher nicht bekannt.

Mit Thionylchlorid,  $\text{SOCl}_2$ , bilden Lösungen von **2a** den SO-verbrückten Komplex **28a**; bei der entsprechenden Reaktion mit  $\text{SeOCl}_2$  wurde jedoch nur  $\text{Se}_n[\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$  ( $n = 1, 2$ ) [5] im Reaktionsgemisch gefunden.



Verbindung **28a**, in der zwei Cyclopentadienylringe über eine Thionylbrücke verbunden sind, unterscheidet sich erheblich von Verbindung **29a** [25–27; vgl. 28], in der

Tabelle 1  
 $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) in den IR-Lösungsspektren (THF)

Manganverbindungen	Rheniumverbindungen	Lit.
<b>1a</b> 2021 s, 1934 vs	<b>1b</b> 2022 s, 1925 vs	[5,19]
<b>2a</b> 1986 vs, 1887 vs, 1819w <sup>a</sup>	<b>2b</b> 1991 vs, 1886 vs	[19]
<b>7a</b> 2017 s, 1934 vs	<b>7b</b> 2019 s, 1926 vs	
<b>13a</b> 2017 s, 1934 vs		
<b>14a</b> 2021 s, 1935 vs	<b>14b</b> 2022 s, 1929 vs	
<b>15a</b> 2020 s, 1933 vs	<b>15b</b> 2022 s, 1927 vs	
<b>16a</b> 2019 s, 1936 vs, 1720 vw <sup>b</sup>		
<b>17a</b> 2018 s, 1936 vs		
<b>18a</b> 2018 s, 1936 vs	<b>18b</b> 2020 s, 1929 vs	
<b>19a</b> 2022 s, 1940 vs, 1777 w <sup>c</sup>		
<b>20a</b> 2022 s, 1939 vs, 1786 w <sup>c</sup>		
<b>21a</b> 2018 s, 1931 vs	<b>21b</b> 2020 s, 1922 vs	
<b>22a</b> 2015 s, 1930 vs	<b>22b</b> 2018 s, 1922 vs	
<b>23a</b> 2021 s, 1936 vs, 1724 w <sup>b</sup>		
<b>24a</b> 2021 s, 1936 vs, 1728 w <sup>b</sup>		
<b>25a</b> 2020 s, 1937 vs		[7]
<b>26a</b> 2020 s, 1937 vs	<b>26b</b> 2022 s, 1931 vs	[5]
<b>27a</b> 2020 s, 1940 vs	<b>27b</b> 2022 s, 1934 vs	[5]
<b>28a</b> 2025 s, 1942 vs		
<b>30a</b> 2025 s, 1945 vs, 1787 w <sup>c</sup>	<b>30b</b> 2026 s, 1936 vs, 1786 w <sup>c</sup>	[19]

<sup>a</sup> Die schwache Bande bei ca. 1820  $\text{cm}^{-1}$  entspricht einem Dicarboxylmangan-Komplex, der durch photo-induzierte CO-Abspaltung in der Meßlösung entsteht.

<sup>b</sup> Estercarbonyl-Bande.

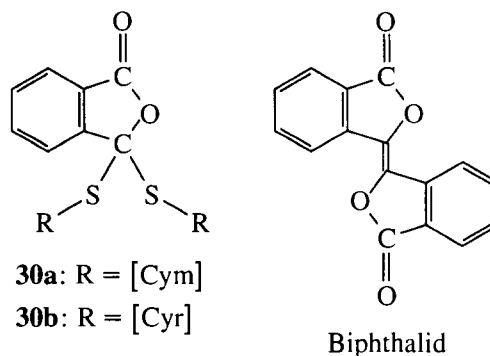
<sup>c</sup> Lactoncarbonyl-Bande.

die beiden Manganatome über einen Thionyl-Brückenliganden verknüpft sind [26].

### 2.1.6. Schlußfolgerungen

Die beiden lithiierten Halbsandwich-Komplexe **2a,b** reagieren in analoger Weise glatt mit organischen Säurechloriden oder mit Nichtmetallchloriden unter LiCl-Abspaltung. Die Reaktivität gegenüber **2a,b** nimmt in der Reihenfolge Säurechlorid–Keton–Säureester–Säureanhydrid ab.

Am Beispiel der Reaktion mit Phthalsäuredichlorid läßt sich die unterschiedliche Reaktivität der Lithio-Reagenzien vergleichen: Während mit  $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{-Li}$  (**2a,b**) unter Ringschluß die 1,3-Dihydro-isobenzofuranole **14a,b** entstehen, entsprechend der Reaktion von <sup>n</sup>BuLi zu **14c**, bleibt die Cyclisierung bei der Umsetzung mit dem Alkoholat  $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{OLi}$  zum Diester **24a** aus. Die Lithio-thiolate  $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{-SLi}$  (M = Mn, Re) führen zu den 3,3'-Bis(tricarbonylmetall-cyclopentadienylthiolato)phthaliden **30a,b** [19], aber bei der Umsetzung mit den entsprechenden Lithio-selenolaten und -tellurolaten  $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{ELi}$  (M = Mn, Re; E = Se, Te) zerfallen die Produkte schon unterhalb Raumtemperatur unter Bildung von Dichalkogenid [Cym]-EE-[Cym] bzw. [Cyr]-EE-[Cyr] (E = Se, Te) und Biphthalid [19]:



### 2.2. Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen

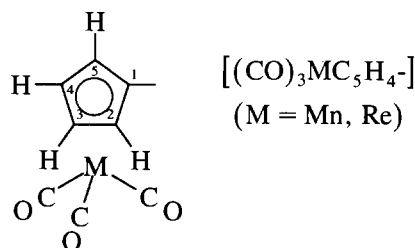
Die neuen Komplexe wurden anhand der IR-Lösungsspektren im Carbonylbereich, der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren und der Massenspektren identifiziert.

Alle Cymantrenyl- und Cyrhentrenyl-Komplexe zeigen in den IR-Spektren (Tabelle 1) das Tricarbonylmetall-Muster mit einer starken und einer sehr starken  $\nu(\text{CO})$ -Absorption (Schwingungsrassen A<sub>1</sub> und E). Wegen der Schwerlöslichkeit einiger Komplexe (**13a**, **17a**) und zum Vergleich mit früheren Arbeiten [5,7,19] wurde THF als Solvens verwendet. Die Tricarbonylmetall-Gruppe ergibt im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum nur jeweils ein Signal bei ca. 224 (M = Mn) bzw. 194 ppm (M = Re), wie es bei freier Drehbarkeit um die lokale C<sub>3</sub>-Achse zu erwarten ist.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind in den Tabellen 2–4 zusammengestellt. Tabelle 2 enthält neben Vergleichsverbindungen (**3a,b**, **27a**) die einfachen Derivate von  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  (**1a**) und  $\text{CpRe}(\text{CO})_3$  (**1b**). Tabelle 3 zeigt die Übersicht über Verbindungen mit Sechsring-Aromaten, Tabelle 4 die der Verbindungen mit Isobenzofuranol- und Isobenzofuranon- (= Phthalid-) Gerüst.

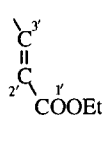
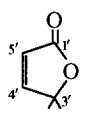
In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren werden in vielen Fällen vier Signale für die 4 Cyclopentadienyl-Ringprotonen beobachtet, und in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erscheinen in der Regel vier Signale für die zugehörigen Kohlenstoffatome (Tabellen 2–4). Nur bei einfachen Substituenten am Cyclopentadienyl-Fünfring (**18a,b**, **21a,b**, **23a–25a**, **27a**) bleiben die  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Positio-

nen ( $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^5$  und  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^5$  bzw.  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$  und  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^4$ ) magnetisch äquivalent.



Sowohl in den  $^1\text{H}$ - als auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wird das bei tieferem Feld auftretende Signal erfahrungsgemäß den Ringpositionen 2 und 5 zugeordnet

Tabelle 2  
 $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen ohne Sechsring-Aromaten <sup>a</sup>

Nr.	$^1\text{H}$ -NMR-Spektren			$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren			
	$\delta(\text{H}^2-\text{H}^5)$	$\delta(\text{OH})$	Sonstige	Organ. Gruppe	$\delta(\text{C}-\text{OH})$	$\delta(\text{Cyclopentadienyl})$ $\delta(\text{C}^1)$ $\delta(\text{C}^2-\text{C}^5)$	$\delta(\text{M}(\text{CO})_3)$
<b>3a</b> [5]	4.67 (m, 8H)		$\delta(\text{CH}_2)$ 3.20 (s, 2H)	$\delta(\text{CH}_2)$ 27.2		103.2    81.8 83.1	224.8
<b>3b</b> [5]	5.30 (m, 8H)		3.49 (s, 2H)	27.4		107.4    83.8 84.2	193.7
<b>11a</b> [18]	4.68 (vt) 5.01 (vt)			$\delta(\text{C}\equiv\text{C})$ (nicht beob.)		81.10; 81.22 82.05; 86.60	223.9
<b>16a</b> <sup>b</sup>	4.66 (s, br, 4H) 4.95 (s, br, 4H)	2.11 (s, 1H)	6.11 (d, 1H) 7.09 (d, 1H) [15.0] OEt: 1.27 (t, 3H) 4.21 (q, 2H)	 165.8 (C <sup>1'</sup> ) 120.4 (C <sup>2'</sup> ) 148.2 (C <sup>3'</sup> ) 14.1 (CH <sub>3</sub> ) 61.0 (CH <sub>2</sub> )	70.6	107.5    80.3; 81.3 84.2; 85.5	223.9
<b>18a</b>	4.65 (s, br, 6H) 4.97 (s, br, 6H)	2.31 (s, 1H)			69.9	110.4    80.3 85.2	224.2
<b>18b</b>	5.28 (vt, 6H) 5.52 (vt, 6H)	2.08 (s, br, 1H)			nicht beob. <sup>c</sup>	113.2    82.4 87.1	193.0
<b>19a</b> <sup>d</sup>	4.71 (m, 2H) 4.76 (m, 2H) 4.99 (m, 2H) 5.04 (m, 2H)		6.27 (d, 1H) 7.60 (d, 1H) [5.1]	 170.4 (C <sup>1'</sup> ) 83.8 (C <sup>3'</sup> ) 156.4 (C <sup>4'</sup> ) 121.6 (C <sup>5'</sup> )		101.9    81.1; 82.2 85.2; 85.7	224.2
<b>21a</b>	4.69 (s, br, 2H) 4.80 (s, br, 2H)	1.58 (t, 1H) [6.1]	4.32 (d, 2H) [6.1]		$\delta(\text{CH}_2)$ 58.8	104.5    82.0 82.3	224.6
<b>21b</b>	5.29 (vt, 2H) 5.43 (vt, 2H)	1.50 (t, 1H) [6.1]	4.42 (d, 2H) [6.1]		58.3	108.9    83.4 83.8	193.8
<b>22a</b>	4.58 (t, 1H) 4.78 (d, 2H) [2.7]	2.68 (s, br, 2H)	4.34 (br, 2H) 4.39 (br, 2H) } AB		57.9	$\delta(\text{C}^1, \text{C}^2)$ 102.0    79.7 (C <sup>4</sup> ) 83.9 (C <sup>3</sup> , C <sup>5</sup> )	224.2
<b>22b</b>	5.15 (t, 1H) 5.41 (d, 2H) [2.7]	2.60 (s, br, 2H)	4.33 (d, 2H) 4.52 (d, 2H) } AB [12.5]		57.4	105.5    80.8 (C <sup>4</sup> ) 85.6 (C <sup>3</sup> , C <sup>5</sup> )	193.5
<b>27a</b> [5]	4.71 (br, 4H) 4.95 (br, 4H)					96.0    82.3 87.9	223.7
<b>28a</b>	4.79 (m, 4H) 5.17 (m, 2H) 5.38 (m, 2H)					105.8    81.9; 82.8 83.5; 84.7	222.3

<sup>a</sup> Solvens  $\text{CDCl}_3$ , wenn nicht anders angegeben; Referenz:  $\delta(^1\text{H})$  7.24;  $\delta(^{13}\text{C})$  77.0; Kopplungskonstanten  $J_{\text{H,H}}$  (Hz) in eckigen Klammern.

<sup>b</sup> Zuordnung entsprechend den Literaturdaten [33] für den Ethylester der E-Butensäure.

<sup>c</sup>  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **18b** in Aceton- $d_6$ ;  $\delta(\text{C}-\text{OH})$  70.7,  $\delta(\text{C}^1)$  116.3,  $\delta(\text{C}^2-\text{C}^5)$  83.5 und 88.9;  $\delta(\text{CO})$  195.1.








<sup>d</sup> Solvens  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; Referenz  $\delta(^1\text{H})$  5.32;  $\delta(^{13}\text{C})$  53.8.

(vgl. [5,7,19,29]). Signalaufspaltung tritt ein, wenn ein chirales oder prochirales Zentrum unmittelbar an den Cyclopentadienyling gebunden ist [cf. 29,30]; die Aufspaltung ist in der Regel beim Tieffeld-Signal ( $\alpha$ -Positionen) größer. Bei den Cyrtrenyl- ist die Signalaufspaltung meist besser zu erkennen als bei den Cymantrenyl-Komplexen (z.B. **7a**, **7b**); so werden für **14b** zwölf gut getrennte Multiplett-Protonensignale und ebenso zwölf  $^{13}\text{C}$ -Signale registriert. Die Wirkung eines Chiralitätszentrums läßt sich besonders klar in der Reihe **25a–28a** demonstrieren; bei  $[\text{Cym}]_2\text{PPh}$  (**26a**) und  $[\text{Cym}]_2\text{SO}$  (**28a**) wird aufgrund des Chiralitätszentrums am exocyclischen Heteroatom Signalaufspaltung beobachtet. Für  $[\text{Cyr}]_2\text{PPh}$  (**26b**) liegt eine ausführliche NMR-Analyse vor [29].

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der 1,3-Dihydro-isobenzofuranole **14a,b** ergeben für die drei Halbsandwich-Sub-

stituenten zwei  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Signale im Intensitätsverhältnis 2:1. Die Komplexe **15a,b** enthalten zwei Chiralitätszentren (an  $\text{C}^{1'}$  und  $\text{C}^{3'}$ ); dazu kommt die Möglichkeit der *cis/trans*-Isomerie am 1,3-Dihydro-isobenzofuranol-Fünfring. Die beiden Protonensignale, die für die OH-Substituenten der beiden Isomeren (*cis/trans*) in **15a,b** beobachtet werden, sind deutlich getrennt ( $\Delta\delta(^1\text{H})$  ca. 0.75 ppm) und von vergleichbarer Intensität. Für die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale im 1,3-Dihydro-isobenzofuran-Grundgerüst von **14a,b**, **15a,b** und **20a,c** wurden die Literaturdaten strukturverwandter Verbindungen [31,32] herangezogen. Für **17a** konnten, auch wegen der Schwerlöslichkeit des vierfach Cymantrenyl-substituierten Produkts, keine brauchbaren NMR-Daten erhalten werden; das EI-Massenspektrum ist jedoch schlüssig und zeigt das Molekülion sowie die durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung und schrittweise Eliminierung

Tabelle 3  
 $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen, die Sechsring-Aromaten enthalten <sup>a,b</sup>

Nr.	$^1\text{H}$ -NMR-Spektren			$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren				
	$\delta(\text{H}^2-\text{H}^5)$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{C}_6-\text{Aromat})$	$\delta(\text{C}_6-\text{Aromat})$	$\delta(\text{C}-\text{OH})$	$\delta(\text{Cyclopentadienyl})$		$\delta(\text{M}(\text{CO})_3)$
						$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(\text{C}^2-\text{C}^5)$	
<b>7a</b> <sup>c</sup>	4.63 (m, 6H) 5.04 (vt, 2H)	2.47 (s, br, 1H)	7.37 (m, 5H)	 144.6 ( $\text{C}^{1'}$ ) 125.8 } ( $\text{C}^{2'}-\text{C}^{6'}$ ) 128.1 }	72.8	111.7	79.7; 80.6 85.8; 86.2	224.2
<b>7b</b>	5.22 (m, 6H) 5.57 (vt, 2H)	2.29 (s, 1H)	7.35 (s, br, 5H)	 143.3 ( $\text{C}^{1'}$ ) 126.1 } ( $\text{C}^{2'}-\text{C}^{6'}$ ) 128.2 }	72.4	115.1	81.7; 83.3 87.4; 88.3	193.3
<b>13a</b>	4.63 (s, br, 12H) 5.03 (s, br, 4H)	2.50 (s, br, 2H)	7.36 (s, br, 4H)	 142.6 ( $\text{C}^{1'}$ , $\text{C}^{4'}$ ) 121.1 } ( $\text{C}^{2'}$ , $\text{C}^{3'}$ , $\text{C}^{5'}$ , $\text{C}^{6'}$ )	72.8	111.7	79.8; 80.4 85.9; 86.2	224.2
<b>23a</b>	4.96 (s, br, 4H)	$\delta(\text{OCH}_2)$ : 4.69 (s, br, 2H)	7.51 (m, 3H) 8.06 (m, 2H)	 ( $\text{C}^{1'}$ nicht beob.) 132.2 ( $\text{C}^{4'}$ ) 128.4; 129.7 } ( $\text{C}^{2'}$ , $\text{C}^{3'}$ , $\text{C}^{5'}$ , $\text{C}^{6'}$ )		97.9 ( $\text{C}^1$ ) $\delta(\text{OCH}_2)$ : 60.0 $\delta(\text{C}=\text{O})$ : 166.0	82.0 84.3	224.3
<b>24a</b>	4.92 (s, br, 8H)	$\delta(\text{OCH}_2)$ : 4.70 (s, 4H)	7.57 (m, 2H) 7.70 (m, 2H)	 131.0 ( $\text{C}^{1'}$ , $\text{C}^{2'}$ ) 129.0; 131.4 } ( $\text{C}^{3'}$ - $\text{C}^{6'}$ )		96.9 ( $\text{C}^1$ ) $\delta(\text{OCH}_2)$ : 60.8 $\delta(\text{C}=\text{O})$ : 166.8	82.2 84.6	224.1
<b>25a</b> <sup>d</sup> [7]	4.91 (m, 8H)		7.47 (m, 5H) 7.66 (m, 5H)	 135.8 ( $\text{C}^{1'}$ ) 132.3; ( $\text{C}^{2'}$ , $\text{C}^{6'}$ ) 130.5 ( $\text{C}^{3'}$ , $\text{C}^{5'}$ ) 128.1 ( $\text{C}^{4'}$ )		92.7	82.8 84.8	224.2
<b>26a</b> <sup>e,f</sup> [5]	4.71 (s, br, 2H) 4.76 (s, br, 2H) 4.84 (s, br, 2H) 5.01 (s, br, 2H)		7.40 (m, 5H)	 135.5 ( $\text{C}^{1'}$ ) [8.5] <sup>f</sup> 133.4 ( $\text{C}^{2'}$ , $\text{C}^{6'}$ ) [20.5] 128.6 ( $\text{C}^{3'}$ , $\text{C}^{5'}$ ) [7.7] 129.9 ( $\text{C}^{4'}$ )		92.30 [14.5]	83.63/ 83.78 89.89 [12.0]/ 90.33 [14.5] <sup>f</sup>	223.8

<sup>a</sup> Solvens  $\text{CDCl}_3$ , wenn nicht anders angegeben; Referenz:  $\delta(^1\text{H})$  7.24;  $\delta(^{13}\text{H})$  77.0.

<sup>b</sup> vgl. Tabellen 2 und 4.

<sup>c</sup> Lit. [6];  $\delta(^1\text{H})$  in  $\text{CDCl}_3$ : 4.66 (m, 6H), 5.06 (vt, 2H), 2.50 (s, 1H), 7.39 (m, 5H, Ph).

<sup>d</sup> Solvens Aceton- $d_6$ ; Referenz:  $\delta(^1\text{H})$  2.04;  $\delta(^{13}\text{C})$  29.8.

<sup>e</sup> Daten für  $[\text{Cyr}]_2\text{PPh}$  (**26b**) in Lit. [5,29].

<sup>f</sup> Kopplungskonstanten  $J_{p,c}$  in eckigen Klammern.

von 12 CO-Liganden entstehenden Fragmentionen.

Die EI-Massenspektren enthalten stets das Molekülion und dessen CO-ärmere Bruchstücke, so daß die Zahl der vorhandenen Cymantrenyl- oder Cyrhentrenyl-Substituenten leicht ermittelt werden kann. Bei den <sup>n</sup>Butylderivaten **14c** und **20c** entsteht der Basispeak (100%) durch Abspaltung eines Butylrestes (*m/e* 57). In den Massenspektren der Alkohole wird immer neben den üblichen Fragmentierungen die Eliminierung von

H<sub>2</sub>O (*m/e* 18) beobachtet. Die vierkernigen Komplexe **13a** und **17a** geben bei der Fragmentierung simultan H<sub>2</sub>O und Dreiergruppen von CO ab.

### 3. Experimenteller Teil

Wie in den vorausgehenden Arbeiten [5,19] beschrieben, wurden alle Umsetzungen routinemäßig

Tabelle 4

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Verbindungen mit 1,3-Dihydro-isobenzofuran-Ringsystem <sup>a</sup>

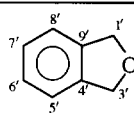
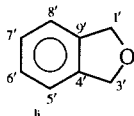
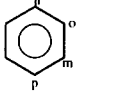
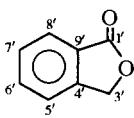
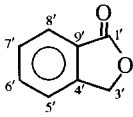
Nr.	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren			<sup>13</sup> C-NMR-Spektren			
	δ(H <sup>2</sup> -H <sup>5</sup> )	δ(OH)	δ(Aromat)	δ(Aromat)	δ(Cyclopentadienyl)	δ(M(CO) <sub>3</sub> )	
					δ(C <sup>1'</sup> /C <sup>1</sup> )	δ(C <sup>2</sup> -C <sup>5</sup> )	
<b>14a</b>	4.52 (m, 3H) 4.77 (m, 3H) 4.84 (m, 3H) 5.10 (m, 3H)	3.19 (s, 1H)	7.46 (s, 4H)	 84.0 (C <sup>3'</sup> ) 139.8 } (C <sup>4'</sup> , C <sup>9'</sup> ) 142.2 }  121.9; 123.4 } 130.0; 130.2 } (C <sup>5'</sup> -C <sup>8'</sup> ) 83.9 (C <sup>3'</sup> ) 139.2 } (C <sup>4'</sup> , C <sup>9'</sup> ) 142.7 }  122.1; 123.7 } 130.4; 130.6 } (C <sup>5'</sup> -C <sup>8'</sup> ) 89.6 (C <sup>3'</sup> ) 141.9 } (C <sup>4'</sup> , C <sup>9'</sup> ) 145.4 }  121.2; 122.2 } 127.8; 128.9 } (C <sup>5'</sup> -C <sup>8'</sup> ) 88.0 (C <sup>3'</sup> ) 141.7; 142.4 } 142.7; 143.2 } 143.7 (C <sup>4'</sup> , C <sup>9'</sup> , C <sup>1</sup> ) 123.4; 123.5; 123.8 } 126.0; 126.3; 126.4 } 126.7; 128.1; 128.5 } 129.1 } (C <sup>5'</sup> -C <sup>8'</sup> und C <sup>o,m,p</sup> ) 86.7; 87.7 (C <sup>3'</sup> ) 141.6; 141.7; 141.9 } 142.4; 142.5; 142.7 } 142.8; 143.3 } (C <sup>4'</sup> , C <sup>9'</sup> , C <sup>i</sup> ) 123.2; 123.5; 123.8 } 126.0; 126.2; 126.4 } 126.9; 128.1; 128.5 } 129.1; 129.3 } (C <sup>5'</sup> -C <sup>8'</sup> und C <sup>o,m,p</sup> ) 82.2 (C <sup>3'</sup> ) 151.6 (C <sup>4'</sup> ) 125.3 (C <sup>9'</sup> ) 122.4; 127.0 } 130.9; 135.0 } (C <sup>5'</sup> -C <sup>8'</sup> )	110.3 (C <sup>1'</sup> ) 104.3; 106.6 109.8 (C <sup>1</sup> )	78.0; 79.2 82.0; 83.0 83.4; 84.8 85.2; 86.9	223.9 224.3; (2:1)
<b>14b</b>	5.10; 5.61 5.21; 5.35 5.37; 5.40 5.43; 5.45 5.53; 5.61 5.68; 5.72 (jeweils m, 1H)	3.02 (s, 1H)	7.41 (m, 2H) 7.48 (m, 2H)		113.5 (C <sup>1'</sup> ); 103.9, 110.3, 113.0 (C <sup>1</sup> )	79.2; 80.2 81.3; 83.6 84.3; 85.1 85.8; 85.8 85.9; 86.1 87.1; 89.1	192.8 193.4 (2:1)
<b>14c</b>	$\left\{ \begin{array}{l} \delta(^n\text{butyl}): \\ 0.84 \text{ (m, 9H)} \\ 1.24 \text{ (m, br, 12H)} \\ 1.80 \text{ (m, br, 6H)} \end{array} \right.$	2.58 (s, 1H)	7.08 (m, 1H) 7.30 (m, 3H)		107.5 (C <sup>1'</sup> )	$\left\{ \begin{array}{l} \delta(^n\text{butyl}): \\ 14.0 \text{ (C}^\delta, \text{CH}_3) \\ 22.91; 22.97; 23.06 \text{ (C}^\gamma) \\ 25.95; 26.06; 26.55 \text{ (}^\beta) \\ 40.3 \text{ (C}^\alpha) \text{ }^c \end{array} \right.$	
<b>15a</b>	4.44 (s, br, 2H) 4.67 (m, 4H) 4.96 (m, 2H)	2.76 (s, 1H) 3.52 (s, 1H)	7.37 (m, 22H) 7.76 (m, 6H)	 	107.2; 108.1 } 109.7; 111.8 }	77.3; 77.6 83.3; 83.3 83.5; 83.9 87.0; 87.4	224.4
<b>15b</b>	5.08 (m, 2H) 5.29 (m, 4H) 5.57 (m, 2H)	2.77 (s, 1H) 3.49 (s, 1H)	7.35 (m, 19H) 7.73 (m, 9H)		107.1; 108.0 } 113.2; 116.2 }	78.8; 79.7 84.9; 85.3 85.5; 86.0 88.6; 89.3	193.4
<b>20a</b> <sup>b</sup>	4.67 (m, 2H) 4.73 (m, 2H) 5.04 (m, 2H) 5.17 (m, 2H)		7.66 (m, 2H) 7.77 (m, 1H) 7.97 (m, 1H)		168.1 (C <sup>1'</sup> ) 104.2 (C <sup>1</sup> )	80.5; 82.2 85.0; 86.8	223.9



Tabelle 4 (Fortsetzung)

Nr.	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren			<sup>13</sup> C-NMR-Spektren			
	δ(H <sup>2</sup> -H <sup>5</sup> )	δ(OH)	δ(Aromat)	δ(Aromat)	δ(Cyclopentadienyl) δ(C <sup>1</sup> /C <sup>1</sup> )    δ(C <sup>2</sup> -C <sup>5</sup> )	δ(M(CO) <sub>3</sub> )	
<b>20c</b>	δ( <sup>n</sup> butyl) 0.76 (m) 1.13 (m) 1.85 (m)	18H	7.32–7.86 (m, 4H)	90.0 (C <sup>3'</sup> ) 152.5 (C <sup>4'</sup> ) 126.8 (C <sup>9'</sup> ) 121.0; 125.3 128.6; 133.7 (C <sup>5'</sup> -C <sup>8'</sup> )	170.1 (C <sup>1'</sup> )	δ( <sup>n</sup> butyl) 13.6 (C <sup>β</sup> , CH <sub>3</sub> ) 22.5 (C <sup>γ</sup> ) 25.1 (C <sup>β</sup> ) 38.4 (C <sup>α</sup> )	
<b>30a</b> [19]	4.56 (m, 2H) 4.59 (m, 2H) 4.67 (m, 2H) 5.06 (m, 2H)		7.57 (m, 1H) 7.67 (m, 3H)	 98.4 (C <sup>3'</sup> ) 148.1 (C <sup>4'</sup> ) 126.0 (C <sup>9'</sup> ) 123.1; 125.4 130.8; 135.0 (C <sup>5'</sup> -C <sup>8'</sup> )	166.8 (C <sup>1'</sup> ) 83.1 (C <sup>1</sup> )	83.0; 83.4 92.2; 93.3	222.9

<sup>a</sup> Solvens CDCl<sub>3</sub>, wenn nicht anders angegeben; Referenz: δ(<sup>1</sup>H) 7.24; δ(<sup>13</sup>C) 77.0.

<sup>b</sup> Solvens CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; δ(<sup>1</sup>H) 5.32; δ(<sup>13</sup>C) 53.8.

<sup>c</sup> Zufällige Entartung bei C<sup>α</sup> in CDCl<sub>3</sub>; in Aceton-d<sub>6</sub> treten 3 Signale auf: δ(C<sup>α</sup>) = 40.12, 41.18 und 41.40.

unter Schutzgas (N<sub>2</sub> oder Ar) in Tetrahydrofuran (THF) durchgeführt, das über Na/K-Legierung getrocknet worden war.

### 3.1. Allgemeine Vorschrift

Eine Lösung von CpMn(CO)<sub>3</sub> (**1a**, ca. 1–2 mmol) oder CpRe(CO)<sub>3</sub> (**1b**, ca. 0.5–1.5 mmol) in 20 ml THF

wird auf –78°C gekühlt und mit der äquivalenten Menge <sup>n</sup>Butyl-lithium (1.6-molare Hexanlösung, Fluka) versetzt. Es wird 45 min bei –78°C gerührt, bevor der Reaktionspartner, gelöst in 5 ml THF, bei dieser Temperatur langsam zugetropft wird. Dann wird die Kühlung entfernt, so daß sich die Reaktionslösung allmählich auf Raumtemperatur erwärmen kann. Das Solvens THF wird abgezogen, und das Rohprodukt wird durch Säulen-

Tabelle 5  
Charakterisierung und Reinigung der Verbindungen

Nr.	Farbe	Schmp. (°C)	Ausbeute (%) (nicht optimiert)	Chromatographie an Kieselgel, Elution mit
<b>7a</b>	gelb	181–183 <sup>a</sup>	71	Hexan/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (3 : 2)
<b>7b</b>	gelb	191–192 (Zers.)	76	Hexan/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1 : 3)
<b>13a</b>	ocker	Zers. ab 250	49	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>14a</b>	ocker	171–172	55	Hexan/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1 : 3)
<b>14b</b>	hellgelb	154–156	62	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>14c</b>	gelborange		85	–
<b>15a</b>	goldgelb	<sup>b</sup>	82	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>15b</b>	hellgelb	<sup>b</sup>	67	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>16a</b>	hellgelb	158–159	22	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>17a</b>	gelborange	Zers. ab 200	32	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>18a</b>	gelb	253–254 (Zers.) <sup>c</sup>	58	Hexan/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1 : 1)
<b>18b</b>	gelb	Zers. ab 220	52	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>19a</b>	hellgelb	Zers. ab 160	39	THF
<b>20a</b>	hellgelb	243–244 (Zers.)	35	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>20c</b>	hellgelb		34	–
<b>21a</b>	gelb	39 <sup>d</sup>	49	Et <sub>2</sub> O
<b>21b</b>	blaußgelb	65–66 <sup>e</sup>	53	Et <sub>2</sub> O
<b>22a</b>	gelb	74–75	46	Et <sub>2</sub> O
<b>22b</b>	blaußgelb	86–87	49	Et <sub>2</sub> O
<b>23a</b>	gelb	40–41	83	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>24a</b>	hellgelb	Zers. ab 140	56	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>28a</b>	braun	Zers. ab 150	15	–

<sup>a</sup> Lit. [12]: 179–180°C.

<sup>b</sup> Beim Abziehen des Solvens bleibt ein voluminöses Produkt zurück, das bei 50°–60° auf etwa ein Drittel des Volumens zusammensintert, ohne zu schmelzen.

<sup>c</sup> Lit. [20]: 268–270°C.

<sup>d</sup> Lit. [22]: 40–41°C.

<sup>e</sup> Lit. [23]: 64–66°C.

chromatographie an Silicagel (Merck, Kieselgel 60) gereinigt (Tabelle 5).

Nach dieser Vorschrift wurden **2a** bzw. **2b** mit folgenden Reaktionspartnern umgesetzt: Benzoesäurechlorid (2:1), Terephthal- und Fumarsäuredichlorid (4:1), Phthalsäuredichlorid (3:1), *o*-Benzoylbenzophenon (1:1), Fumarsäurediethylester (2:1 und 4:1), Chlorameisensäureester (3:1), Malein- und Phthalsäureanhydrid (2:1).

### 3.2. Darstellung der Hydroxymethyl-Verbindungen **21a,b** und **22a,b**

Im ersten Schritt wurden nach der primären Metallierung von  $\text{CpM}(\text{CO})_3$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**1a**),  $\text{Re}$  (**1b**)) die THF-Lösungen von **2a,b** bei  $-78^\circ\text{C}$  mit der äquimolaren Menge Paraformaldehyd (als Suspension in 5 ml THF) versetzt. Sobald das Reaktionsgemisch Raumtemperatur erreicht hatte, wurden 0.5 ml Wasser zugegeben. Dann wurde das Solvens abgezogen und das Rohprodukt  $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{OH}$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**21a**),  $\text{Re}$  (**21b**)) an Silicagel chromatographiert. Elution mit Diethylether (vgl. Tabelle 5).

Im zweiten Schritt wurden 223 mg (0.95 mmol) **21a** bzw. 201 mg (0.55 mmol) **21b** in THF-Lösung mit der doppelten molaren Menge an <sup>n</sup>Butyl-lithium versetzt. Nach 45 min wurden 0.95 bzw. 0.55 mmol Paraformaldehyd (als Suspension in 5 ml THF) zugegeben, und dann entsprechend der Darstellung von **21a,b** zu  $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{OH})_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  (**22a**),  $\text{Re}$  (**22b**)) aufgearbeitet.

### 3.3. Darstellung der Cymantrenylmethyl-Ester **23a** und **24a**

In 20 ml THF wurden 332 mg (1.42 mmol) des Alkohols  $(\text{CO})_3\text{MnC}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{OH}$  (**21a**) gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dann wurde die äquivalente Menge <sup>n</sup>Butyl-lithium (0.9 ml der käuflichen 1.6 M Stammlösung in Hexan) zugegeben. Zu der einen Hälfte der Lösung wurden 100 mg (0.71 mmol; 82  $\mu\text{l}$ ) Benzoesäurechlorid, zu der anderen 71 mg (0.35 mmol, 50  $\mu\text{l}$ ) Phthalsäuredichlorid, jeweils gelöst in 5 ml THF zugetropft. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Solvens abgezogen, und die gebildeten Ester **23a** bzw. **24a** wurden über eine mit Silicagel (in Hexan) gefüllte Säule chromatographiert. Elution mit Dichlormethan ergab 200 mg (83%) gelbes **23a** bzw. 115 mg (56%) hellgelbes **24a** (Tabelle 5).

### 3.4. Darstellung von Di(cymantrenyl)sulfoxid (**28a**)

Ausgehend von 248 mg (1.21 mmol)  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  (**1a**) wurde durch Lithiierung eine THF-Lösung von **2a** hergestellt, die bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer THF-Lösung (5 ml) von 0.6 mmol (43.5  $\mu\text{l}$ ) Thionylchlorid umgesetzt

wurde. Dabei färbte sich die hellgelbe Lösung dunkelbraun. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen. Der braungrüne Rückstand wurde zuerst (zur Abtrennung von **1a**) mit 50 ml Pentan, danach mit 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die Dichlormethan-Lösung enthielt **28a**, das als braunes Pulver (40 mg, 15%) zurückblieb. IR (KBr):  $\nu(\text{S}=\text{O})$  1038  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.5. Darstellung der <sup>n</sup>Butyl-Verbindungen **14c** und **20c**

Es wurden jeweils 8 mmol (5 ml der 1.6 M Hexanlösung) <sup>n</sup>Butyl-lithium in 20 ml THF vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  eine THF-Lösung (5 ml) von 540 mg (2.66 mmol, 384  $\mu\text{l}$ ) Phthalsäuredichlorid bzw. von 592 mg (4 mmol) Phthalsäureanhydrid langsam zugetropft. Aufwärmen auf Raumtemperatur und Filtration über Kieselgel ergab jeweils ein gelbes Filtrat. Nach Abziehen des Solvens blieben 690 mg (85%) 1-Hydroxy-1,3,3-tri(<sup>n</sup>butyl)-1,3-dihydro-isobenzofuran (**14c**) als gelboranges Öl bzw. 335 mg (34%) 3,3-Di(<sup>n</sup>butyl)phthalid (**20c**) als gelbes Öl zurück.

### Dank

Für die stetige Unterstützung unserer Experimentalarbeiten sind wir dem Fonds der Chemischen Industrie zu großem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. B. Wrackmeyer danken wir für viele Diskussionen über NMR-Probleme.

### Literatur

- [1] A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und Yu.V. Makarov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1968) 686; *Chem. Abstr.*, 69 (1968) 96 857 h.
- [2] A.N. Nesmeyanov, N.N. Sedova, Yu.V. Volgin und V.A. Sazonova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1977) 2353; *Chem. Abstr.* 88 (1978) 121 335p.
- [3] M.E. Wright und V.W. Day, *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) 43.
- [4] (a) P. Härter, G. Boguth, E. Herdtweck und J. Riede, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1058; (b) idem, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1008.
- [5] M. Herberhold und M. Biersack, *J. Organomet. Chem.*, 381 (1990) 379, und dort zitierte Literatur.
- [6] S.S. Jones, M.D. Rausch und T.E. Bitterwolf, *J. Organomet. Chem.*, 450 (1993) 27.
- [7] S. Pitter, G. Huttner, O. Walter und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 454 (1993) 183.
- [8] A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und Yu.V. Makarov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 178 (1968) 1335; *Chem. Abstr. Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 69 (1968) 52 270g.
- [9] M. Cais und M. Feldkimmel, *Tetrahedron Lett.*, (1961) 440.
- [10] T.E. Bitterwolf, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 197.
- [11] S.P. Gubin, K.N. Anisimov, I.P. Shepilov, I.P. Zlotina und N.E.

- Kolobova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1967) 460; *Chem. Abstr.* 67 (1967) 32 231a.
- [12] A.G. Ginzburg, V.N. Setkina, Sh.G. Kasumov, G.A. Panosyan, P.V. Petrovskii und D.N. Kursanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 228 (1976) 1368; *Chem. Abstr.* 85 (1976) 176 447v.
- [13] N.E. Kolobova, Z.P. Valueva, K.N. Anisimov und G.Z. Suleimanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1978, 910; *Chem. Abstr.* 89 (1978) 43 692g.
- [14] A.W. Cordes, B. Durham und E. Askew, *Acta Cryst.*, C45 (1989) 1994.
- [15] A.W. Cordes, B. Durham und E. Askew, *Acta Cryst.*, C45 (1989) 1229.
- [16] A.W. Cordes, B. Durham und E. Askew, *Acta Cryst.*, C45 (1989) 1231.
- [17] T.E. Bitterwolf, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 9.
- [18] C. Lo Sterzo, M.M. Müller und J.K. Stille, *Organometallics*, 8 (1989) 2331.
- [19] M. Herberhold und M. Biersack, *J. Organomet. Chem.*, 443 (1993) 1.
- [20] A.G. Ginzburg, V.N. Setkina, D.N. Kursanov und Sh.G. Kasumov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1976) 2398; *Chem. Abstr.* 86 (1977) 55 542j.
- [21] W.E. Parham und R.M. Piccirilli, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 1268.
- [22] N.M. Loim, P.V. Kondrat'ev, N.P. Solov'eva, V.A. Antonovich, P.V. Petrovskii, Z.N. Parnes und D.N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 233.
- [23] N.E. Kolobova, M.Ya. Solodova und Z.P. Valueva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1978) 735; *Chem. Abstr.* 89 (1978) 43 686h.
- [24] A.N. Nesmeyanov, T.P. Tolstaya, V.V. Korol'kov und A.N. Yarkevich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 221 (1975) 1337; *Chem. Abstr.* (1975) 114 602s.
- [25] M. Höfler und A. Baitz, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3147.
- [26] I.P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller und M. Conrad, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 121.
- [27] G. Beuter, S. Drobnik, I.P. Lorenz und A. Lubik, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 2363.
- [28] M. Herberhold und B. Schmidkonz, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 35.
- [29] B. Wrackmeyer, M. Biersack, H.-D. Brendel und M. Herberhold, *Z. Naturforsch.*, 47b (1992) 1397.
- [30] M. Herberhold, O. Nuyken und T. Pöhlmann, *J. Organomet. Chem.*, 405 (1991) 217.
- [31] D.W. Hughes, H.L. Holland und D.B. MacLean, *Can. J. Chem.*, 54 (1976) 2252.
- [32] S. Berger, *Tetrahedron*, 37 (1981) 1607.
- [33] J. Brunn, R. Radeglia, B. Lewanscheck und S. Peust, *Z. Phys. Chem.*, 258 (1977) 681.