

## ÜBER NITROSYL-METALL-KOMPLEXE

### XIII\*. RING-ADDITION UND CARBONYL-ADDITION BEI DER UMSETZUNG VON $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]PF_6$ MIT NUKLEOPHILEN

HENRI BRUNNER und MANFRED LANGER

Fachbereich Chemie der Universität Regensburg (Deutschland)

(Eingegangen den 22. September 1972)

#### SUMMARY

$[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]PF_6$  reacts with either  $LiCH_3$  or  $LiC_6H_5$  with formation of the ring addition products 5-*exo*-R- $C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$  as well as the carbonyl addition products  $C_5H_5Mn(COR)(NO)P(C_6H_5)_3$ .  $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]PF_6$  produces with  $NaBH_4$  the cyclopentadiene complex  $C_5H_6Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$  and the acetyl derivative  $C_5H_5Mn(COCH_3)(NO)P(C_6H_5)_3$ . Also the preparation of the ring addition products 5-*exo*-R- $C_5H_5Mn(CO)_2NO$  from  $LiCH_3$  and  $LiC_6H_5$ , respectively, in very low yields, is described. All compounds were characterised by IR,  $^1H$  NMR and mass spectra. If the  $LiC_6H_5$  used is prepared from bromobenzene, the new nitrosyl complex  $Mn(NO)_2[P(C_6H_5)_3]_2Br$  is formed as a by-product of the reaction of  $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]PF_6$  with  $LiC_6H_5$ .

#### ZUSAMMENFASSUNG

$[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]PF_6$  reagiert mit  $LiCH_3$  bzw.  $LiC_6H_5$  unter Bildung der Ringadditionsprodukte 5-*exo*-R- $C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$  sowie der Carbonyladditionsprodukte  $C_5H_5Mn(COR)(NO)P(C_6H_5)_3$ . Mit  $NaBH_4$  ergibt  $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]PF_6$  den Cyclopentadien-Komplex  $C_5H_6Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$  und das Acetylderivat  $C_5H_5Mn(COCH_3)(NO)P(C_6H_5)_3$ . Daneben wird die Darstellung der Ringadditionsprodukte 5-*exo*-R- $C_5H_5Mn(CO)_2NO$  aus  $[C_5H_5Mn(CO)_2NO]PF_6$  und  $LiCH_3$  bzw.  $LiC_6H_5$  in sehr geringen Ausbeuten beschrieben. Alle Verbindungen wurden durch IR-,  $^1H$ -NMR- und Massenspektren charakterisiert. Wird das verwendete  $LiC_6H_5$  aus Brombenzol hergestellt, so entsteht als Nebenprodukt in der Reaktion von  $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]PF_6$  mit  $LiC_6H_5$  der neue Nitrosyl-Komplex  $Mn(NO)_2[P(C_6H_5)_3]_2Br$ .

#### EINLEITUNG

Optisch aktive Verbindungen des Typs (+)- und (-)- $C_5H_5Mn(COOR)(NO)$ -

\* XII. Mitteilung siehe Ref. 1.

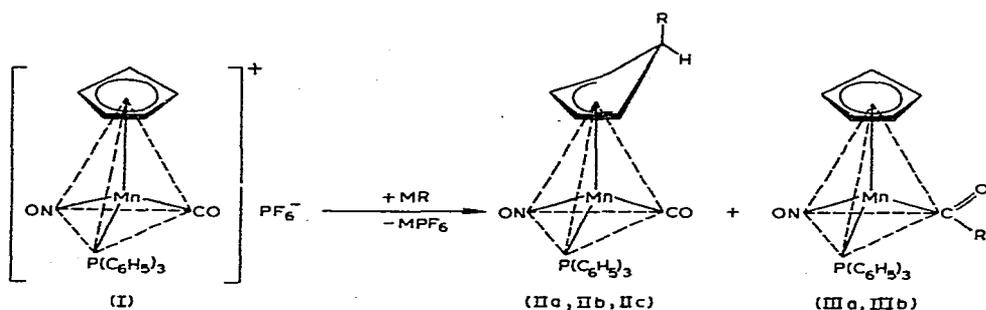
$[P(C_6H_5)_3]$  racemisieren in Lösung<sup>2,3</sup>. Dabei ist die Konfigurationsänderung am Manganatom auf die  $S_N1$ -artige Spaltung der Mn-P-Bindung zurückzuführen<sup>4</sup>. Variiert man den Rest R innerhalb der Estergruppe, so nimmt die Geschwindigkeit des Drehwertsabfalls in der Reihe Methyl, Äthyl, Menthyl zu<sup>3,5</sup>.

Es stellte sich nun die Frage, wie sich andere Liganden auf die Geschwindigkeit der Konfigurationsänderung am Manganatom auswirken. Anstelle der Estergruppe sollten dabei einfache Reste, wie Acetyl und Benzoyl, eingeführt werden. Ausserdem sollte der Einfluss von Substituenten, wie H,  $CH_3$  und  $C_6H_5$ , die den Cyclopentadienylring in Cyclopentadienyl-Systeme umwandeln, auf die Kinetik der Drehwertsabnahme der entsprechenden optisch aktiven Verbindungen untersucht werden.

Geeignet für die Darstellung beider Verbindungsklassen erschien die Umsetzung von (+)- und (-)- $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]PF_6$ <sup>6</sup> mit Lithium-organischen Verbindungen sowie mit komplexen Hydriden. Dabei sollten die Nukleophile ausser am Manganatom insbesondere am Carbonylkohlenstoff und am Cyclopentadienylring angreifen, während Reaktion am Nitrosylstickstoff bzw. am Phosphoratom des Triphenylphosphin-Liganden nicht zu erwarten ist<sup>7-9</sup>. Die Reaktionsmöglichkeiten von Cyclopentadienylcarbonyl-Kationen mit Nukleophilen wurden eingehend untersucht<sup>10-18</sup>. In der vorliegenden Arbeit werden die präparativen Ergebnisse der Reaktion von optisch inaktivem  $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]PF_6$  (I) mit  $LiCH_3$ ,  $LiC_6H_5$  und  $NaBH_4$  beschrieben. Ihre Anwendung auf die optisch aktiven Kationen ist Gegenstand einer gesonderten Veröffentlichung.

#### DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN

Die im Schema zusammengefassten Umsetzungen von  $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]PF_6$  (I) mit  $LiCH_3$ ,  $LiC_6H_5$  bzw.  $NaBH_4$  wurden in THF bei  $-78^\circ$  im Molverhältnis 1/1 durchgeführt. Die Reaktionsgemische wurden in Benzol bzw. Benzol/Äther-Gemischen an  $SiO_2$  chromatographiert. Die beschriebenen Verbindungen waren nach Umkristallisation aus Toluol/Pentan bei  $-78^\circ$  analysenrein.



MR	Ringaddition	Carbonyladdition
$LiCH_3$	II a	III a
$LiC_6H_5$	II b	III b
$NaBH_4$	II c	III a

Bei der Umsetzung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{PF}_6$  (I) mit  $\text{LiCH}_3$  entstehen das Cyclopentadien-Derivat *5-exo-CH}\_3\text{-C}\_5\text{H}\_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}\_6\text{H}\_5)\_3 (IIa) in 50% Ausbeute und das Acetyl-Derivat  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COCH}_3)(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (IIIa) in 35% Ausbeute. Daneben lassen sich geringe Mengen des dimeren  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})]_2$ , Hauptprodukt der Umsetzung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$  mit  $\text{NaBH}_4$ <sup>19</sup>, isolieren.*

Die Reaktion von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{PF}_6$  (I) mit  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  ergibt den Cyclopentadien-Komplex *5-exo-C}\_6\text{H}\_5\text{-C}\_5\text{H}\_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}\_6\text{H}\_5)\_3 (IIb) in 30% Ausbeute und den Benzoyl-Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (IIIb) in 55% Ausbeute. Neben geringen Mengen an  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})]_2$  erhält man in diesem Fall die neue Nitrosyl-Verbindung  $\text{Mn}(\text{NO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Br}$ , wenn zur Darstellung des  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  Brombenzol verwendet wurde.*

$\text{NaBH}_4$  reagiert mit  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{PF}_6$  (I) unter Bildung des Cyclopentadien-Komplexes  $\text{C}_5\text{H}_6\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (IIc) in 25% Ausbeute und grösserer Mengen an  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})]_2$ . Statt des zu erwartenden Formyl-Derivates tritt in etwa 3% Ausbeute das von der Umsetzung mit  $\text{LiCH}_3$  her bekannte Acetyl-Produkt  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COCH}_3)(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (IIIa) auf. Daneben entsteht bei dieser Reaktion  $\text{H}_3\text{BP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , das mithilfe von IR-Spektrum, <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und Elementaranalyse identifiziert wurde.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{PF}_6$  (I) wurde auch  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{PF}_6$  mit  $\text{LiCH}_3$  und  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  umgesetzt. In THF entstand bei der Reaktion mit  $\text{LiCH}_3$  in etwa 1% Ausbeute das gelb-orange, flüchtige Ringadditionsprodukt *5-exo-CH}\_3\text{-C}\_5\text{H}\_5\text{Mn}(\text{CO})\_2\text{NO}, das wegen der geringen Menge nur IR- und massenspektroskopisch identifiziert werden konnte. Führt man jedoch die gleiche Reaktion bei  $-25^\circ$  in Äther durch, so lässt sich aus dem Reaktionsansatz das Carbonyl-Addukt  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COCH}_3)(\text{CO})\text{NO}$  als rotes Öl abdestillieren, das bei  $-78^\circ$  aus Pentan in roten Nadeln auskristallisiert. Diese Verbindung wurde früher bereits in sehr geringer Ausbeute durch Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COOCH}_3)(\text{CO})\text{NO}$  mit  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  dargestellt<sup>20</sup>. Wie bei der Reaktion mit  $\text{LiCH}_3$ , so lässt sich auch bei der Umsetzung von  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  mit  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]\text{PF}_6$  in THF das rote, sublimierbare Ringadditionsprodukt *5-exo-C}\_6\text{H}\_5\text{-C}\_5\text{H}\_5\text{Mn}(\text{CO})\_2\text{NO} in etwa 1% Ausbeute gewinnen, das ebenfalls nur spektroskopisch charakterisiert werden konnte.**

#### DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die Reaktionen von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{PF}_6$  (I) mit Lithiumorganischen Verbindungen verlaufen nicht selektiv. Es erfolgt sowohl Angriff am Cyclopentadienyl-Ring als auch an der Carbonylgruppe. Dabei begünstigt  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  anstelle von CO die Ringaddition gegenüber der Carbonyladdition, wie bereits bei der Umsetzung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$  und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$  mit  $\text{LiC}_6\text{F}_5$  gefunden wurde<sup>10,11</sup>. Auch ein in der Zwischenzeit erschienener Vortragsbericht über die Reaktion von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{L})(\text{CO})(\text{NO})]^+$  mit  $\text{LiC}_6\text{F}_5$ , wobei L verschiedene Phosphine sein kann, bestätigt diesen Sachverhalt<sup>14</sup>. Darüberhinaus zeigen die beschriebenen Umsetzungen von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$  und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+$  mit  $\text{LiCH}_3$  und  $\text{LiC}_6\text{H}_5$ , dass der Ersatz von CO gegen  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  eine Ausbeuteerhöhung von wenigen Prozenten bis auf etwa 85% zur Folge

hat. Die Reaktionen von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{PF}_6$  (I) mit  $\text{LiCH}_3$ ,  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  und  $\text{NaBH}_4$  sind daher zur präparativen Gewinnung von Ringadditions- und Carbonyladditionsprodukten geeignet. Die Ausbeuten der Reaktionen mit den Lithiumorganischen Verbindungen sind so hoch, dass ein nukleophiler Angriff am Phosphor<sup>7,8</sup>, Stickstoff<sup>21</sup> oder Manganatom<sup>11,19</sup> in grösserem Umfang ausgeschlossen werden kann.

Die neuen Verbindungen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COR})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (IIIa) und (IIIb) entsprechen nach dem Nitrosylverschiebungssatz<sup>22</sup> den bekannten Komplexen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{COR})(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , die aus  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}$  und Triphenylphosphin zugänglich sind<sup>23,24</sup>. Die Ringadditionsprodukte *5-exo-R*- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (IIa-IIc) sind als Derivate des  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{NO}$  aufzufassen. Sie sind Triphenylphosphin-substituierten Dien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexen analog. Die als Nebenprodukt erhaltene Verbindung  $\text{Mn}(\text{NO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Br}$  ist ein stabiles Substitutionsprodukt des Carbonyl-Nitrosyl-Halogenids  $\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{CO})_2\text{Hal}$ , das mit den Komplexen  $\text{Co}(\text{CO})_4\text{Hal}$  isoelektronisch ist.

Die Entstehung der Acetyl-Gruppe bei der Umsetzung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{PF}_6$  mit  $\text{NaBH}_4$  ist ungeklärt. Da kein Ring-methyliertes Produkt beobachtet wurde, ist die Herkunft der Methylgruppe aus dem verwendeten  $\text{NaBH}_4$  unwahrscheinlich.

#### IR-SPEKTREN

In den IR-Spektren (KBr) der Acetyl- und Benzoyl-Verbindungen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COR})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (IIIa und IIIb) treten jeweils eine Bande im Nitrosyl-Bereich sowie eine Bande im Bereich der ketonischen Carbonylgruppe auf (Tabelle 1). Wie zu erwarten, sind die Banden der Acetyl-Verbindung (IIIa) langwellig gegenüber denen von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COCH}_3)(\text{CO})(\text{NO})$  verschoben<sup>20</sup>. Den  $\pi$ -gebundenen Cyclopentadienyl-Ring charakterisieren insbesondere zwei Banden bei  $820\text{ cm}^{-1}$ .

Banden bei  $820\text{ cm}^{-1}$  sind in den IR-Spektren der Cyclopentadien-Komplexe *5-exo-R*- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (IIa-IIc) sowie in den Triphenylphosphin-freien Verbindungen *5-exo-CH*<sub>3</sub>- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}$  und *5-exo-C*<sub>6</sub>H<sub>5</sub>- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}$  nicht vorhanden. Ihr Fehlen ist ein Hinweis auf den Dien-Charakter der

TABELLE 1

IR-BANDEN (KBr) IN  $\text{cm}^{-1}$  IM DREIFACH- UND DOPPELBINDUNGSBEREICH DER NEU DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

Komplex		$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{N}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COCH}_3)(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	IIIa	—	1680	1585
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	IIIb	—	1700	1550
$\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	IIa	1950 (1900) <sup>a</sup>	1665	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	IIb	1935 (1919) <sup>a</sup>	1680	—
$\text{C}_5\text{H}_6\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	IIc	1950 (1895) <sup>a</sup>	1655	—
$\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}$	—	2025, 1975 (1935) <sup>a</sup>	1730	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NO}$	—	2010, 1970 (1935) <sup>a</sup>	1715	—
$\text{Mn}(\text{NO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Br}$	—	—	1700, 1652	—

<sup>a</sup> Durch Kristalleffekte bedingte Banden.

TABELLE 2

<sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN DER NEU DARGESTELLTEN KOMPLEXE

τ-Werte<sup>a</sup>, Multiplizität<sup>b</sup>, relative Intensitäten, Kopplungskonstanten [Hz]

Komplex	Lösungsmittel	τ(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) (Int.); J(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> -P)	τ[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] (Int.)	τ(COR) (Int.)	τ(endo-H); τ(exo-R); J(R-endo-H)
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(COCH <sub>3</sub> )(NO)P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Benzol-d <sub>6</sub>	<sup>m</sup> 5,50(5); 1,5	<sup>m</sup> (2,2-3,0)	<sup>m</sup> 7,42(3)	
	Aceton-d <sub>6</sub>	<sup>m</sup> 5,25(5); 1,5	2,47 <sup>c</sup> (15)	<sup>m</sup> 7,78(3)	47,17(1)
	Benzol-d <sub>6</sub>	<sup>m</sup> 5,40(5); 1,5	<sup>m</sup> (2,1-3,0)	3,0 <sup>d</sup>	47,0(1)
	Aceton-d <sub>6</sub>	<sup>m</sup> 5,13(5); 1,5	2,50 <sup>c</sup> (15+5) <sup>e</sup>	<sup>m</sup> 2,75(15+5) <sup>e</sup>	<sup>m</sup> 7,97(1) <sup>d</sup> 8,0 <sup>d</sup>
CH <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(CO)(NO)P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Benzol-d <sub>6</sub>	τ(Dien-System) (Int.)			
	Aceton-d <sub>6</sub>	<sup>m</sup> 4,83(1) <sup>m</sup> 5,0(1) <sup>m</sup> 6,44(1) <sup>m</sup> 8,17(1)	<sup>m</sup> (2,2-3,0)		29,63(3); 6
	Benzol-d <sub>6</sub>	<sup>m</sup> 4,53(1) <sup>m</sup> 4,85(1) <sup>m</sup> 6,46(1) <sup>m</sup> 8,26(1) <sup>d</sup>	2,45 <sup>c</sup> (15)		29,60(3); 6
	Aceton-d <sub>6</sub>	<sup>m</sup> 4,80(1) <sup>m</sup> 5,07(1) <sup>m</sup> 6,0(1) <sup>m</sup> 6,28(1) <sup>d</sup>	<sup>m</sup> (2,1-3,1)	3,0	3,0
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(CO)(NO)P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Benzol-d <sub>6</sub>	<sup>m</sup> 4,38(1) <sup>m</sup> 4,75(1) <sup>m</sup> 6,22(2) <sup>d</sup>	2,48 <sup>c</sup> (15)	2,95(5)	7,08(2) <sup>f</sup>
	Aceton-d <sub>6</sub>	<sup>m</sup> 4,45(2) <sup>m</sup> 6,35(1) <sup>m</sup> 8,11(1)	<sup>m</sup> (2,2-3,0)		

<sup>a</sup> τ-Werte gegen i. TMS als Standard.  
<sup>b</sup> Hochgestellte Ziffern vor den τ-Werten; m = Multiplett.  
<sup>c</sup> Signalgruppe.  
<sup>d</sup> Zuordnung unsicher bzw. vom Lösungsmittel-Signal überdeckt.  
<sup>e</sup> Intensität der Summe aller Phenylprotonen.  
<sup>f</sup> AB-System.

Ringe. Im IR-Spektrum von  $C_5H_6Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3$  (IIc) tritt ausserdem bei  $2750\text{ cm}^{-1}$  die für die *exo*-ständige C-H-Bindung des komplexierten Cyclopentadiens charakteristische niedrige C-H-Valenzschwingung auf<sup>16</sup>. Die Abwesenheit dieser Bande in den IR-Spektren der Methyl- und Phenyl-substituierten Cyclopentadien-Komplexe ist als eindeutiger Beweis für die *exo*-Position der  $CH_3$ - und  $C_6H_5$ -Substituenten zu werten<sup>25,26</sup>. Der nukleophile Angriff erfolgt also ausschliesslich von der Aussenseite her<sup>16</sup>.

Wie zu erwarten, treten in den Lösungsspektren der Triphenylphosphin-freien Verbindungen *5-exo-R-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>NO* je zwei CO-Banden und eine NO-Bande auf, während die Lösungsspektren der Triphenylphosphin-haltigen Verbindungen *5-exo-R-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)(NO)P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>* (IIa-IIc) nur je eine langwellig verschobene CO- und NO-Bande aufweisen. In den KBr-Spektren der Komplexe (IIa-IIc) sowie *5-exo-CH<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>NO* und *5-exo-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>NO* erscheinen dagegen zusätzliche, durch Kristalleffekte bedingte Banden, deren Frequenzen in Tabelle 1 eingeklammert sind.

#### <sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN

Tabelle 2 enthält die <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen (IIa-IIc), sowie (IIIa) und (IIIb). In Cyclopentadienkomplexen mit Symmetrieebene sind die Protonen des Dien-Systems paarweise gleich. Im Gegensatz dazu sind die 4 Protonen des Dien-teiles in den Verbindungen (IIa-IIc) als Folge des Asymmetriezentrums am Manganatom voneinander verschieden. Da sie zudem mit dem Phosphoratom des  $P(C_6H_5)_3$ -Liganden koppeln, ergeben sie im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum breite Multipletts. Dabei dürften die Signale bei tieferen Feldern den mittleren Protonen des Dien-Systems und die Signale bei höheren Feldern den endständigen Protonen der Dien-Einheit zuzuordnen sein<sup>16,27</sup>. Die *exo*-Stellung der Methyl-Gruppe in (IIa) äussert sich in einer starken Abschirmung durch das Dien-System<sup>16,27</sup>.

#### MASSENSPEKTREN

Die Massenspektren aller vermessenen Verbindungen zeigen die Molekül-peaks (Tabelle 3). Die beobachteten Fragmentierungen sind mit den vorgeschlagenen Strukturen vereinbar. Mehrere Übergänge sind durch metastabile Peaks gesichert.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolut und  $N_2$ -gesättigt. Alle neu dargestellten Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Die analytischen Daten sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

*Darstellung von 5-exo-CH<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)(NO)P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (IIa) und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(COCH<sub>3</sub>)-(NO)P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (IIIa)*

Zu 1.15 g (2 mMol)  $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]PF_6$  (I) in 100 ml THF werden bei  $-78^\circ$  unter Rühren 2 mMol  $LiCH_3$  in 10 ml THF langsam zugetropft. Die Farbe der Suspension schlägt bald nach tiefrot um. Die Reaktionsmischung wird

MASSENSPEKTREN (*m/e*-WERTE UND REL. INT.) DER NEU DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

Zuordnung	IIa <sup>a</sup>	IIIa <sup>a</sup>	IIc <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> - Mn(CO) <sub>2</sub> NO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> - Mn(CO) <sub>2</sub> NO
[M] <sup>+</sup>	455(1)	455(2)	441(>1)	221(1)	283(1)
[M-H] <sup>+</sup>	—	—	440(1)	—	282(1)
[M-CO] <sup>+</sup>	427(21)	—	413(33)	193(13)	255(7)
[M-CH <sub>3</sub> CO] <sup>+</sup>	—	412(4)	—	—	—
[M-CO-NO] <sup>+</sup>	397(2)	—	383(10)	—	—
[M-2CO] <sup>+</sup>	—	—	—	165(21)	227(57)
[M-CH <sub>3</sub> CO-NO] <sup>+</sup>	—	382(13)	—	—	—
[M-CO-NO-H] <sup>+</sup>	396(5)	—	382(10)	—	—
[M-CO-NO-2H] <sup>+</sup>	395(5)	—	—	—	—
[M-CO-P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	—	193(8)	—	—	—
[C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> MnP(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	381(5)	165(38)	—	—	—
[Mn(NO)P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	347(100)	—	347(100)	—	—
[MnP(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	317(56)	—	317(50)	—	—
[MnC <sub>11</sub> H <sub>10</sub> ] <sup>+</sup>	—	—	—	—	197(57)
[MnC <sub>6</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup>	—	135(34)	—	135(25)	—
[MnC <sub>6</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>	—	—	—	134(12)	—
[MnC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	—	120(100)	120(18)	120(20)	—
[C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> ] <sup>+</sup>	—	—	—	—	142(53)
[C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup>	—	—	—	—	141(44)
[C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup>	80(10)	—	—	80(9)	—
[C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>	79(53)	—	—	79(18)	—
[C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	—	66(26)	66(66)	—	—
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	65(5)	65(34)	65(33)	—	—
[Mn] <sup>+</sup>	55(38)	55(50)	55(33)	55(100)	55(100)
[CH <sub>3</sub> CO] <sup>+</sup>	—	43(72)	—	—	—

<sup>a</sup> Die *m/e*-Werte von Triphenylphosphin und seinen Zerfallsprodukten blieben unberücksichtigt.

TABELLE 4

## ANALYSENWERTE UND MOLEKULARGEWICHTE

Komplex	Analysen gef. (ber.)	Analysen gef. (ber.)					Mol.-Gew. gef. (ber.)
		C	H	N	Mn	Br	
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(COCH <sub>3</sub> )(NO)P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	IIIa	66.13 (65.94)	5.23 (5.09)	3.06 (3.08)	12.10 (12.06)	—	455 <sup>a</sup> (455.4)
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(NO)P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	IIIb	69.69 (69.64)	4.98 (4.87)	2.79 (2.71)	10.79 (10.62)	—	— (517.4)
CH <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(CO)(NO)P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	IIa	65.74 (65.94)	5.24 (5.09)	3.16 (3.08)	11.66 (12.06)	—	455 <sup>a</sup> (455.4)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(CO)(NO)P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	IIb	69.59 (69.64)	4.91 (4.87)	2.64 (2.64)	10.72 (10.62)	—	504 <sup>b</sup> (517.4)
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> Mn(CO)(NO)P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	IIc	65.57 (65.31)	4.94 (4.80)	3.13 (3.17)	12.13 (12.45)	—	441 <sup>a</sup> (441.3)
Mn(NO) <sub>2</sub> [P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Br	—	59.31 (60.10)	4.28 (4.20)	3.81 (3.89)	7.54 (7.64)	11.06 (11.11)	— —

<sup>a</sup> Massenspektroskopisch. <sup>b</sup> Osmometrisch in Benzol.

solange gerührt, bis kein Komplexsalz mehr ungelöst vorliegt. Dann wird das THF vollständig abgezogen, der dunkelbraune Rückstand in 50 ml Benzol aufgenommen und die Lösung über Magnesiumsulfat filtriert. Zur Chromatographie wird die Lösung auf ca. 10 ml eingengt und auf eine ca. 20 cm lange Säule aufgetragen, die mit Silicagel/Benzol beschickt ist. Mit Benzol wird zunächst die Zone des gelborangen 5-*exo*-CH<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)(NO)P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (IIa) eluiert. Dann folgen mit Benzol/Äther 10/1 die dunkelbraune Zone von [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)(NO)]<sub>2</sub> und die rote Zone von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Mn(COCH<sub>3</sub>)(NO)P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (IIIa). Aus Toluol mit Pentan überschichtet werden bei -78° rotorange Kristalle von (IIa) (Ausbeute 450 mg; 50% d. Th.) bzw. schwarzrote, metallisch glänzende Kristalle von (IIIa) (Ausbeute 310 mg; 35% d. Th.) erhalten.

*Darstellung von 5-*exo*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)(NO)P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (IIb) und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(NO)P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (IIIb)*

Zu 765 mg (1.35 mMol) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)(NO)P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> (I) in 80 ml THF werden bei -78° 1.35 mMol LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> in 10 ml THF getropft. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt analog der Umsetzung mit LiCH<sub>3</sub>. Bei der Chromatographie mit Benzol an SiO<sub>2</sub> tritt nach der ersten orangegelben Zone von 5-*exo*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)(NO)P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (IIb), die schwach gelbe, breite Zone von Mn(NO)<sub>2</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Br auf. Mit Benzol/Äther 10/1 wird nach der dunkelbraunen Zone von [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)(NO)]<sub>2</sub> die rote Zone von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(NO)P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (IIIb) eluiert.

Bei der Kristallisation aus Toluol mit überschichtetem Pentan bei -78° erhält man (IIb) in Form von roten Kristallen (Ausbeute 210 mg; 30% d. Th.), (IIIb) in Form von schwarzroten, metallisch glänzenden Kristallen (Ausbeute 380 mg; 55% d. Th.) und Mn(NO)<sub>2</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Br in Form von orangeroten Kristallen (Ausbeute unter 3% d. Th.).

*Darstellung von C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>Mn(CO)(NO)P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (IIc)*

1.33 g (2.3 mMol) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)(NO)P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> (I) und 200 mg (5.3 mMol) NaBH<sub>4</sub> werden in 120 ml THF 12 Stdn. bei -20° gerührt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt durch SiO<sub>2</sub>-Chromatographie mit Benzol. Die erste gelbe Zone enthält neben C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>Mn(CO)(NO)P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (IIc) noch H<sub>3</sub>BP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Gibt man zum eingengten Eluat der ersten Zone Pentan, so fällt H<sub>3</sub>BP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> als weisser Feststoff aus, der abfiltriert wird. Nach dem Abziehen des Lösungsmittelgemisches wird der Rückstand in Toluol aufgenommen. Wenn die mit Pentan versetzte Toluol-Lösung bei -35° kein H<sub>3</sub>BP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> mehr ausscheidet, wird die Lösung auf -78° abgekühlt. Dabei entstehen rote Kristalle von C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>Mn(CO)(NO)P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (IIc) (Ausbeute 250 mg; 25% d. Th.). Nach der dunkelbraunen Zone von [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)(NO)]<sub>2</sub> wird die rote Zone von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(COCH<sub>3</sub>)(NO)P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (IIIa) eluiert (Ausbeute 30 mg; 3% d. Th.).

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## LITERATUR

- 1 H. Brunner und S. Loskot, *Z. Naturforsch. B*, 26 (1971) 757.
- 2 H. Brunner, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 382.
- 3 H. Brunner und H.-D. Schindler, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2467.
- 4 H. Brunner und H.-D. Schindler, *Z. Naturforsch. B*, 25 (1971) 1220.
- 5 M. Langer, *Diplomarbeit*, TU München, 1971.
- 6 H. Brunner und H.-D. Schindler, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C7.
- 7 E. O. Fischer und R. Aumann, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 1495.
- 8 M. Schlosser, T. Kadibelban und G. Steinhoff, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 968.
- 9 H. Brunner, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 305.
- 10 P. M. Treichel und R. L. Shubkin, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 488.
- 11 P. M. Treichel und R. L. Shubkin, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1328.
- 12 P. M. Treichel und J. P. Stenson, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2563.
- 13 P. M. Treichel, J. P. Stenson und J. J. Benedict, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1183.
- 14 P. M. Treichel und J. J. Benedict, *Abstracts Vth Intern. Conf. Organometal. Chem.*, Moskau 1971, S. 610.
- 15 M. Y. Darensbourg, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 133.
- 16 I. U. Khand, P. L. Pauson und W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C*, (1969) 2024.
- 17 D. A. White, *Organometal. Chem. Rev. A*, 3 (1968) 479.
- 18 R. P. Stewart, N. Okamoto und W. A. G. Graham, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) C32.
- 19 R. B. King und M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 791.
- 20 R. B. King, M. B. Bisnette und A. Fronzaglia, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 341.
- 21 J. B. Godwin und T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2150.
- 22 F. Seel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 249 (1942) 308.
- 23 J. P. Bibler und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 889.
- 24 P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett und D. Reichard, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1177.
- 25 M. R. Churchill und R. Mason, *Proc. Chem. Soc. A*, 279 (1964) 191.
- 26 P. H. Bird und M. R. Churchill, *Chem. Commun.*, (1967) 777.
- 27 H. Müller und G. E. Herberich, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2772.