

Preliminary communication

---

Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen, XX\*

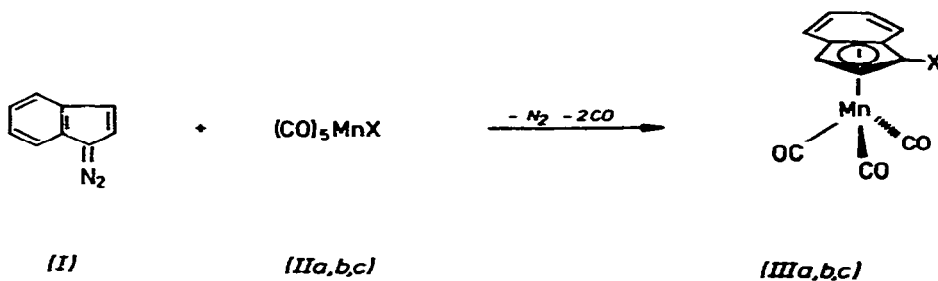
HALOGENBENZOCYMANTRENE

WOLFGANG A. HERRMANN\*, BARBARA REITER und MICHAEL HUBER

Chemisches Institut der Universität Regensburg, Universitäts-  
 straße 31, D-8400 Regensburg 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 19. Juli 1977)

Diazocyclopentadiene haben sich als Synthesepotential für  $\eta^5$ -Halogencyclopentadienyl-Komplexe bewährt<sup>1-3</sup>: Die Ausgangsverbindungen sind leicht und in großen Mengen zugänglich, die Ausbeuten hoch und die Produkte nach anderen Methoden nicht oder nur über muhsame Umwege synthetisierbar. Es ist auch möglich, unter Verwendung von Diazoinden die entsprechenden 1-Halogenindenyl-Systeme aufzubauen: Die Pentacarbonylmanganhalogenide  $(CO)_5MnX$  (IIa-c) [X= Cl, Br bzw. J] reagieren mit überschüssigem Diazoinden (I) unter Bildung der 1-Halogenbenzocymantrene (IIIa-c):



$$\begin{array}{ccc}
 a & b & c \\
 \hline
 X = Cl & Br & J
 \end{array}$$

\*XIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

Die bei 36, 51 bzw. 63 °C unzerstört schmelzenden, gelben, kristallinen neuen Verbindungen sind im festen Zustand wie auch in Lösung ziemlich luftbeständig. An ihren physikalischen und spektroskopischen Daten gemessen gleichen sie der in der Patentliteratur häufig erwähnten<sup>4</sup>, aber erst von KING<sup>5</sup> eindeutig charakterisierten Stammverbindung (1—3-8,9-η-Indenyl)Mn(CO)<sub>3</sub>. Die unterschiedliche Elektronegativität der Halogen-Substituenten wirkt sich weder auf die νCO-Frequenzen der IR-Spektren noch auf die chemischen Verschiebungen der H<sub>2,3</sub>-Protonen der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aus [IR (n-Pentan): 2024 vs, 1961 vs, 1953-1954/cm für IIIa-c; <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>-Aceton; int.-TMS): τH<sub>2,3</sub>: ≈2.3-2.9 (stark strukturierte Multipletts), τH<sub>2,3</sub>: 4.47 ppm (AB-System für IIIa, b bzw. Pseudosingulett für IIIc)]. In den Massenspektren (Tab. 2) treten neben den Molekülpeaks und der üblichen Fragmentierungssequenz [M - n·CO]<sup>+</sup> (n= 1, 2, 3) auch Halogen- bzw. Halo-

Tabelle 1. Analytische Daten der η<sup>5</sup>-Halogenindenyl-Komplexe (III)

	Summenformel	Mol.-Masse gef. (ber.)	Analysenwerte (%)				
			C	H	N	Mn	Halogen
IIIa	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> ClMnO <sub>3</sub>	239 (288.6)	50.21 (49.95)	2.39 (2.10)	0.00 (0.00)	18.85 (19.04)	- (12.29)
IIIb	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> BrMnO <sub>3</sub>	330 (333.0)	43.52 (43.28)	1.73 (1.82)	0.00 (0.00)	16.25 (16.50)	23.78 (23.99)
IIIc	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> JMnO <sub>3</sub>	375 (380.0)	38.06 (37.93)	1.62 (1.59)	0.00 (0.00)	14.60 (14.46)	33.68 (33.39)

Molekülmassen osmometrisch in Chloroform.

genwasserstoff-Eliminierungen aus den Ionen [(1-X-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>)Mn]<sup>+</sup> auf.

Wie die Ausbeuteverminderung in der Reihenfolge Cl > Br > J zeigt, verläuft die Halogenbenzocymantren-Bildung aus Diazoinden nicht mehr so glatt wie die Synthesen der Halogenocyclopentadienyl-Mangan<sup>2,3</sup> und -Eisen-Komplexe<sup>1</sup> aus Diazocyclopentadienen. Verantwortlich hierfür ist eine für benzokondensierte Diazocyclopentadien-Derivate spezifische Konkurrenzreaktion, über deren Verlauf wir in der ausführlichen Publikation berichten werden.

Tabelle 2. Massenspektren der  $\eta^5$ -Halogenindenyl-Komplexe [ $1 \rightarrow 3, 8, 9\text{-}\eta\text{-(1-X-C}_9\text{H}_5\text{)]Mn(CO)_3$ , a)

X=	M <sup>+</sup>	M-CO <sup>+</sup>	M-2CO <sup>+</sup>	M-3CO <sup>+</sup>	M <sup>+</sup> -Mn <sup>+</sup>	M <sup>+</sup> -X <sup>+</sup>	M <sup>+</sup> -HX <sup>+</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	MnX <sup>+</sup>	Mn <sup>+</sup>
Cl	288(14)	260(9)	232(16)	204(100)	149(13)	169(≈2)	168(≈2)	114(10)	113(10)	90(21)	55(61)
Br	332(14)	304(9)	276(13)	248(100)	193(10)	169(5)	168(≈3)	114(8)	113(6)	134(18)	55(31)
J	380(22)	352(11)	324(21)	296(100)	241(6)	169(23)	168(≈3)	114(5)	113(3)	182(10)	55(20)

<sup>87</sup>0 eV-Spektren (VARIAN MAT CH 5). m/e-Werte bzgl. <sup>35</sup>Cl bzw. <sup>79</sup>Br. Die relativen Intensitäten beziehen sich auf  $\sum \text{ } ^{35}\text{Cl} + ^{37}\text{Cl}$  bzw.  $\sum \text{ } ^{79}\text{Br} + ^{81}\text{Br}$  und sind in allen Fällen <sup>13</sup>C-isotopenkorrigiert. Ionen <3 % sind vernachlässigt. - In den 12 eV-Spektren treten unter denselben Meßbedingungen [T<sub>Q</sub> 100, T<sub>B</sub> 10 °C (X=Cl); T<sub>Q</sub> 150, T<sub>B</sub> 10 °C (X=Br); T<sub>Q</sub> 160, T<sub>B</sub> 50 °C (X=J)] außer den [M - n·CO]<sup>+</sup>-Linien (n= 0, 1, 2, 3) keine weiteren Peaks auf.

"Metastabile" Peaks (Zerfallsprozesse in Klammern) X=Cl m\* 236.7 (m/e 290 m/e 262); 234.7 (288≈260); 181.4 (234≈206), ≈139 (204≈169, 168?). - X=Br 278.4 (312≈304); 250.6 (304≈276); 222.8 (276≈240); 150.2 (248≈193) - X=J 326.1 (380≈352), 298.2 (352≈324); 270.4 (324≈296); 196.2 (296≈241), 96.5 (296≈169), 76.0 (168≈114), 76.9 (169≈114); 17.9 (169≈55).

## ARBEITSVORSCHRIFTEN

### 1. DIAZOINDEN

Diazoinden wurde zuerst von WEIL und CAIS in Form seines Phosphazins beschrieben<sup>6</sup> und von REWICKI und TUCHSCHERER<sup>7</sup> als Reinstanz dargestellt. Aufgrund unserer eigenen Erfahrungen scheint die Substanz nicht explosiv zu sein. So unterzogen wir das Rohprodukt in Mengen bis 10 g ohne Zwischenfall mehrfach der Kurzwegdestillation (Kugelrohr) bei Temperaturen bis 150 °C. Die Reinstanz destilliert unzersetzt bei 67 °C/5·10<sup>-3</sup> Torr<sup>7</sup>. Reines Diazoinden bereiten wir nach den Literaturvorschriften<sup>6,7</sup>, wobei das Rohprodukt in 30 ml-Portionen an einer wassergekühlten Kieselgel-Säule (Merck 7734, Akt. I, 70x4cm) chromatographiert wurde (n-Pentan/Benzol 10:1; rasch wandernde rote Zone) und auf diese Weise von Tosylazid vollständig abgetrennt wird. Das am Rotationsverdampfer eingeeengte Eluat befreit man bei ca. 40 °C im Hochvakuum von Inden, das noch zu ca. 25 % enthalten ist. - Analysendaten C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (142.2) Gef. C, 76.50, H, 4.42; N, 19.76. Ber. C, 76.04, H, 4.25; N, 19.71.

### 2. TRICARBONYL[1-3:8,9-η-(1-HALOGENINDENYL)]MANGAN (IIIa-c)

[Halogen= Chlor (IIIa), Brom (IIIb) bzw. Jod (IIIc)]

Eine magnetisch gerührte Suspension von 10 mmol (CO)<sub>2</sub>MnX [X= Cl: 2.30 g; X= Br: 2.75 g; X= J: 3.22 g] in 50 ml Tetrahydrofuran wird unter Eiskühlung mit 3.56 g (25 mmol) reinem Diazoinden versetzt und dann wie folgt behandelt: X= Cl: 20 h Rühren bei Raumtemperatur; X= Br: 10 h Rühren bei Raumtemperatur und anschließend 2 h unter schwachem Rückfluß kochen; X= J: 10 h unter schwachem Rückfluß kochen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird der in Benzol lösliche Teil des Rückstands an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm-Pharma; Akt. I) mit Benzol als Laufmittel säulenchromatographiert (+15 °C; 60x1.5cm). Die intensiv gelbe Zone wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und das meist olige Produkt aus einer möglichst konzentrierten n-Pentan-Lösung bei -35 bis -78 °C kristallisiert. IIIa-c erhält man dabei als orangefarbene grobkristalline Substanzen, die bei 45-48 °C (IIIb) bzw. 55-59 °C (IIIc) hochvakuumsublimiert werden können und dann hellgelb sind. - IIIa: Schmp. 36 °C; Ausb. 2.19 g (76 %). IIIb: Schmp. 51 °C; Ausb. 1.60 g (48 %). IIIc: Schmp. 63 °C; Ausb. 608 mg (16 %). - Die Verbindungen sind in allen gebräuchlichen organischen Solventien extrem gut löslich. Das Chlor-Derivat (IIIa) kann unter geringfügiger Zersetzung bei ca. 150 °C Kugelrohrdestilliert werden.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> XIV. Mitteilung: W.A.Herrmann u. M.Huber, J.Organometal.Chem., im Druck.
- <sup>2</sup> V.W.Day, B.R.Stults, K.J.Reimer u. A.Shaver, J.Amer.Chem.Soc., 96 (1974) 1227; K.J.Reimer u. A.Shaver, Inorg.Chem., 14 (1975) 2707; vgl. J.Organometal.Chem., 93 (1975) 239.
- <sup>3</sup> W.A.Herrmann u. M.Huber, J.Organometal.Chem., im Druck (XVIII. Mitteilung).
- <sup>4</sup> Ethyl Corporation, U.S.-Pat. 2.818.417; 2.870.180, 2.898.354; 2.915.440; 2.960.514- 2.987.529; 2.987.530. - Ethyl Corporation, Brit. Pat. 872.820.
- <sup>5</sup> R.B.King u. A.Efraty, J.Organometal.Chem., 23 (1970) 527; vgl. K.N.Anisimov, N.E.Kolobova u. V.N.Khandozhko, Izv. Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim., (1974) 2843- siehe. Bull.Acad. Sci. USSR (engl.), 23 (1974) 2746.
- <sup>6</sup> T.Weil u. M.Cais, J.Org.Chem , 28 (1963) 2472
- <sup>7</sup> D.Rewicki u. Ch.Tuchscherer, Angew.Chem., 84 (1972) 31 Angew. Chem.internat.Edit.Engl., 11 (1972) 44.