

Journal of Organometallic Chemistry, 264 (1984) 327–352
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

KOMPLEXCHEMIE REAKTIVER ORGANISCHER VERBINDUNGEN

XLVII *. SYNTHESE, STRUKTURCHEMIE UND DRUCKCARBONYLIERUNG VON METALLCARBEN-KOMPLEXEN

WOLFGANG A. HERRMANN*, JOHANN PLANK, GANGOLF W. KRIECHBAUM

Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50 (Deutschland)

MANFRED L. ZIEGLER, HEIKE PFISTERER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1 (Deutschland)

JERRY L. ATWOOD und ROBIN D. ROGERS

Department of Chemistry, The University of Alabama, Tuscaloosa/Alabama (U.S.A.)

(Eingegangen den 24. Oktober 1983)

Summary

The diazoalkane route has been used for the clean incorporation of diarylcarbene ligands into the organomanganese complexes of composition $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{-thf}$ (**1**, R = H; **2**, R = CH₃; thf = tetrahydrofuran), whose precursors are labile to substitution. The structure of the complex **4b** derived from diazosuberone (**3b**) and exhibiting a seven-membered carbocyclic carbene ligand has been established by virtue of a single-crystal X-ray diffraction study (monoclinic, space group $C_{2h}^5\text{-}P2_1/n$; a 1045.6(4), b 789.9(4), c 2153.6(4) pm; β 101.56(3)°; Z = 4; R = 0.075, R_w = 0.059). Using the same synthetic approach, the dinuclear compound **4d** containing an ω,ω' -biscarbene bridge is accessible in 52% yield starting from 1,4-bis(diazobenzyl)benzene (**3d**). A methodologically simple procedure for the synthesis of η^2 -ketene complexes emerges from high-pressure carbonylation of the metal carbenes **4b** and **5b**. The geometry of the benzannelated cycloheptanylidene ketene derivative **7b** has also been elucidated by X-ray diffraction techniques (monoclinic, space group $P2_1/n$; a 998.9(3), b 1302.3(4), c 1466.6(4) pm; β 91.33(4)°; Z = 4; R = 0.057; R_w = 0.062).

* XLVI. Mitteilung vgl. Ref. 1.

Zusammenfassung

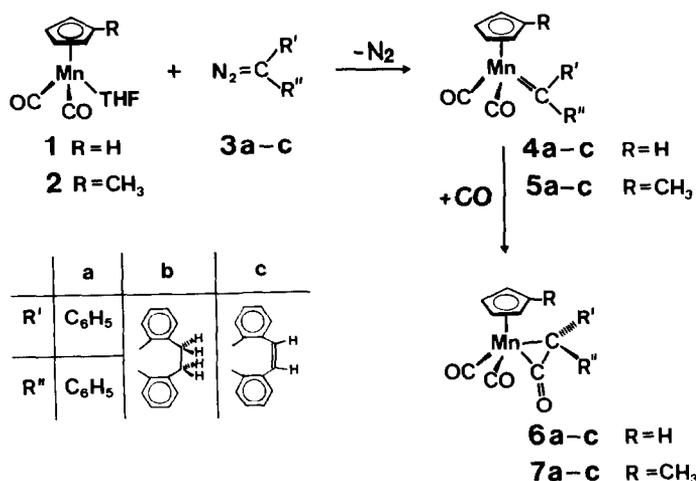
Nach der Diazoalkan-Methode lassen sich in die substitutionslabilen Organomangan-Komplexe ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}$)Mn(CO)₂THF (**1**, R = H; **2**, R = CH₃; THF = Tetrahydrofuran) übersichtlich Diarylcarben-Liganden einführen. Die Struktur des von Diazosuberone (**3b**) abgeleiteten Komplexderivats **4b** mit seinem siebengliedrigen carbocyclischen Carben-Liganden wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt (monoklin, Raumgruppe C_{2h}⁵-P2₁/n; *a* 1045.6(4), *b* 789.9(4), *c* 2153.6(4) pm; β 101.56(3)°; *Z* = 4; *R* = 0.075, *R*_w = 0.059). Nach dem gleichen Verfahren ist ausgehend von 1,4-Bis(diazobenzyl)benzol (**3d**) der zweikerige, eine ω,ω' -Dicarben-Brücke enthaltende Komplex **4d** in 52% Ausbeute gewinnbar. Am Beispiel der Hochdruckcarbonylierung der Carben-Komplexe **4b** und **5b** tritt ein methodisch einfaches Verfahren zur Synthese von η^2 -Keten-Komplexen zutage; die Geometrie des dibenzo-annelierten Cycloheptanylideten-Derivats **7b** wurde röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt (monoklin, Raumgruppe P2₁/n; *a* 998.9(3), *b* 1302.3(4), *c* 1466.6(4) pm; β 91.33(4)°; *Z* = 4; *R* = 0.057, *R*_w = 0.062).

Einleitung

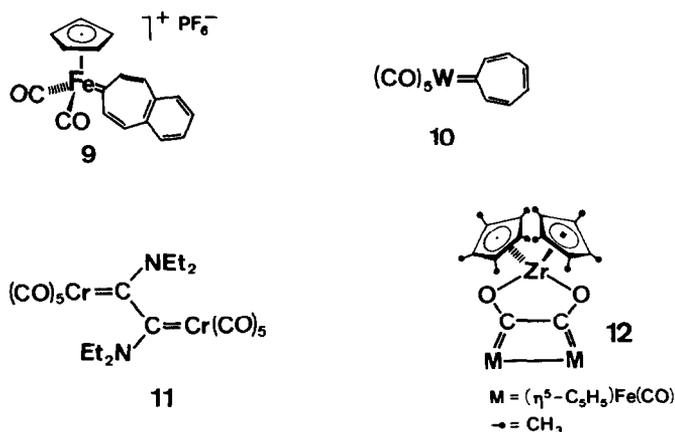
Die Verbindungsklasse der Diazoalkane hat mit ihrem Variantenreichtum massgeblich zur präparativen Erschließung von Organometall-Komplexen beigetragen, die als wesentliche Strukturbausteine ungesättigte Kohlenwasserstoffliganden vom Typ der Alkylidene enthalten [2]. In Fortführung und Erweiterung früherer Untersuchungen [3,4] haben wir uns einerseits mit der Komplexstabilisierung carbocyclischer Carbene befasst und andererseits das Problem der Carbonylierung von Übergangsmetall-Carben-Komplexen erneut aufgegriffen. Zu beiden Fragestellungen leistet die nachstehende Arbeit einen präparativen und strukturchemischen Beitrag.

Synthese neuer Komplexe der Diarylcarben-Reihe

Hatte die Synthese der Diphenylcarben-Komplexe **4a** und **5a** bereits frühzeitig die vorzügliche Eignung von Diaryldiazoalkanen als Carben-Quellen in der präparativen Organometall-Chemie nachgewiesen [2,5,6], so gelang uns jetzt die Darstellung von cyclischen Derivaten dieses Verbindungstyps auf prinzipiell gleichartige Weise. Hierfür typisch sind die Komplexe **4b,c** sowie **5b,c**, welche aus den solvensstabilisierten Komplexfragmenten ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}$)Mn(CO)₂ (R = H, CH₃) und Diazosuberone (**3b**) bzw. seinem Derivat **3c** in 65–82% Ausbeute gewinnbar und in Schema 1 aufgeführt sind. Wie die bekannten Diphenylcarben-Komplexe **4a** und **5a** stellen die neuen Verbindungen weitgehend luftbeständige, tiefgrüne Komplexe dar, die kristallin einen intensiven metallischen Glanz aufweisen. Mit den hier beschriebenen neuen Carben-Komplexen vergleichbar sind die von Jones et al. nach einem methodisch andersartigen mehrstufigen Syntheseverfahren gewonnenen Eisen- und Wolfram-Systeme **9** und **10** [7–9]. Carbocyclische Carbene kleinerer Ringgrößen sind in komplexstabilisierter Form ebenfalls bekannt [10]. Die IR- und NMR-Daten der neuen Carben-Komplexe sind mit jenen strukturanaloger Vergleichsverbindungen in Tab. 1–3 zusammengestellt.



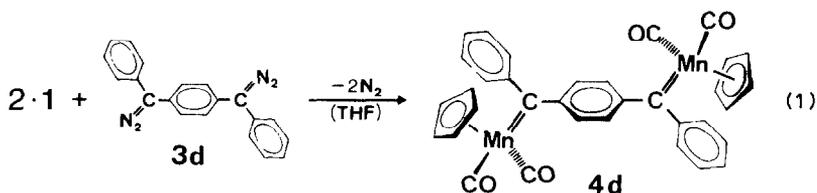
SCHEMA 1



Komplexe mit verbrückenden Dicarben-Liganden

Angesichts der leichten Zugänglichkeit der Diarylcarben-Komplexe **4** und **5** versprach unser Syntheseverfahren auch einen Zugang zu mehrkernigen Organometall-Systemen mit Dicarben-Brücken, einer Verbindungsklasse, die trotz der grossen Vielfalt bis heute bekannt gewordener Carben-Komplexe [11] Seltenheitswert besitzt. Während im Arbeitskreis Fischer kürzlich die reduktive intermolekulare C-C-Kuppelung kationischer Übergangsmetall-Carbin-Komplexe gelang, aus welcher der neuartige α, α' -Dicarben-Komplex **11** hervorging [12], vollführten Bercaw et al. die erste metallinduzierte CO/CO-Kupplung und erhielten dabei den Zirkonoxycarben-Komplex **12** [13]. Beide Beispiele zeigen Möglichkeiten zur Synthese von α, α' -Dicarben-Komplexen auf, deren Chemie bisher nicht erforscht ist, aber schon jetzt grossen Variantenreichtum erwarten lässt.

Durch Umsetzung des solvens-stabilisierten Komplexfragments $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ mit überschüssigem 1,4-Bis(diazobenzyl)benzol (**3d**) fanden wir einen wohl allgemein gangbaren Weg zu ω, ω' -Dicarben-Komplexen. Der neue Zweikernkom-



plex **4d** ist durch Totalanalyse, Massenspektrometrie, Infrarot- und NMR-Spektroskopie hinsichtlich seiner Konstitution gesichert (Gl. 1). Im festen Zustand luftstabil, ist er bis 156°C (Zers.) thermisch belastbar. Die Infrarot-Spektren zeigen im Bereich der terminalen Metallcarbonyl-Funktionen das für Komplexe vom Typ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ typische Bandenmuster zweier gleichstarker Absorptionen (A_1 und B_1) (Tab. 1). Im übrigen stimmen die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten mit jenen der bereits bekannten einkernigen Carben-Komplexe erwartungsgemäss gut überein [5,6,14–21]. Obwohl die beiden zentrisch gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden ein gemeinsames Protonensignal ergeben, kann hieraus ebensowenig wie aus den Infrarot-Daten ein Schluss auf die relative Orientierung der beiden Komplexfragmente gezogen werden.

Als Beispiel des von uns entwickelten Syntheseverfahrens für μ -Alkyliden-Komplexe dient das Bis(diazo)alkan **3d** auch als Vorstufe bei der Verknüpfung von zweikernigen Organometall-Systemen über Dicarben-Brücken [22]; gleiches gilt für ω,ω' -Bis(diazo)-Verbindungen der Aliphatenreihe wie beispielsweise 1,6-Bis(diazo)hexan [22].

Spektroskopische Daten

In den bisher bekannten Diarylcarben-Komplexen $\text{L}_x\text{M}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ($\text{L}_x\text{M} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ [1], $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})$ [1,22], $\text{W}(\text{CO})_5$ [23]) besitzt stets nur einer der beiden Phenylsubstituenten eine Orientierung, die eine elektronische Wechselwirkung mit dem Metallcarben-System zulässt; der andere Phenylring nimmt zumindest in den Kristallstrukturen eine hierzu nahezu orthogonale Position ein [1,22,23]. Die Komplexserie **4,5a–c** versprach eine Aussage darüber, ob und in welchem Ausmasse sich die in der Reihenfolge $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b} \rightarrow \mathbf{c}$ fortschreitende Einebnung der Diarylcarbene auf die Ligandeneigenschaften niederschlagen würde. Während nämlich der Diederwinkel zwischen den beiden π -Systemen bei **4a** noch 88° beträgt, liegt er im Dibenzocycloheptanyliden-Komplex **4b** bei 54.5°; beim Cycloheptatrienyliden-Derivat **4c** müsste in Analogie zu ähnlichen Komplexen (z.B. **9**) der gesamte Ligand planar sein [7–9].

Im hier vorliegenden Verbindungstyp $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ erweisen sich die CO-Valenzschwingungen (A_1 und B_1) allgemein als sehr empfindliche und zuverlässige Sonden für das σ -Donor/ π -Akzeptor-Vermögen der Zweielektronenliganden (vgl. Ref. 20). Die in Tab. 1 vorgenommene Auflistung der $\nu(\text{CO})$ -Daten typischer Carben-Liganden spiegelt ein in der Reihe $\mathbf{4h} < \mathbf{4c} < \mathbf{4b} < \mathbf{4g} < \mathbf{4e} < \mathbf{4a} < \mathbf{4d} < \mathbf{4f}$ zunehmendes σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis wider [24], das sich in der Serie $\mathbf{5c} < \mathbf{5b} < \mathbf{5a}$ sinngemäss wiederholt. Mit Ausnahme des Methoxy(phenyl)carben-Liganden von **4f** sind die beobachteten Effekte allerdings vergleichsweise gering, zumal die A_1 - und B_1 -Banden abhängig von der Natur des Liganden L einen Bereich von immerhin ca. 100 cm^{-1} umspannen ($\text{L} = (\text{CH}_3)_2\text{NH}$: 1916, 1840 cm^{-1} , CCl_4 [25]; $\text{L} = \text{CO}$: 2026, 1935 cm^{-1} , n-Hexan [26]; $\text{L} = \text{N}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})_2$: 2013, 1963 cm^{-1} ,

TABELLE 1

AUSZUG AUS DEN INFRAROT-SPEKTREN ($\nu(\text{CO})$ in cm^{-1}) VON MANGAN-CARBEN-KOMPLEXEN DES TYPUS $(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{CR}'\text{R}'']^a$

Verb.	R	Carben-Ligand (CR'R'')	(A ₁) in C ₆ H ₁₄	(B ₁)	(A ₁) in CCl ₄	(B ₁)	(A ₁) in CH ₂ Cl ₂	(B ₁)
4a	H	C(C ₆ H ₅) ₂	1977	1926	1981	1918	1978	1910
4b	H	C(C ₆ H ₄ -CH ₂ -) ₂	1991	1933	1987	1925	1983	1916
4c	H	C(C ₆ H ₄ -CH=) ₂ ^c	1994	1934	1990	1928	1986	1919
4d	H	C(C ₆ H ₅)C ₆ H ₄ - ^d	1977	1914				
4e [24]	H	C(C ₆ H ₅)CH ₃	1980	1918				
4f [24]	H	C(C ₆ H ₅)OCH ₃	1960	1897				
4g [20]	H	C(C ₆ H ₅)F	1988 ^b	1931			1980	1918
4h [20]	H	C(C ₆ H ₅)I	2002 ^b	1952			1998	1943
5a	CH ₃	C(C ₆ H ₅) ₂	1976	1915	1980	1916	1974	1905
5b	CH ₃	C(C ₆ H ₄ -CH ₂ -) ₂	1985	1927	1984	1922	1980	1910
5c	CH ₃	C(C ₆ H ₄ -CH=) ₂ ^c	1991	1932	1987	1925	1983	1915

^a Verbindungen **4a-d** und **5a-c**: Beckman Spektrophotometer 4240 mit Datenkoppler 4060-A; Reproduzierbarkeit $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Alle Banden besitzen gleiche Intensitäten, Halbwertsbreiten $\nu_{1/2}$ 9–12 cm^{-1} (n-Hexan), 11–14 cm^{-1} (CCl₄) bzw. 24–28 cm^{-1} (CH₂Cl₂). ^b Schulter bei 1955 cm^{-1} (**4g**) bzw. 1960 cm^{-1} (**4h**). ^c $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1587 cm^{-1} (**4c**; KBr) bzw. 1585 cm^{-1} (**5c**; Film). ^d Carben-Brücke, vgl. Text; KBr-Pressling: 1968, 1911 cm^{-1} .

KBr [27]). Dennoch darf die aus der Einebnung der Diarylcarben-Liganden (**a** → **b** → **c**) resultierende Verbesserung des π -Akzeptor/ σ -Donor-Verhältnisses als gerade noch signifikant verstanden werden; sie äussert sich mit einem ebenfalls nur kleinen Effekt in der Verkürzung des Mn–C(Carben)-Abstandes (**4a** 188.5(3), **4b** 185.3(5) pm; vgl. Strukturdiskussion). Im übrigen merken Jones et al. an, dass die Stabilität der Cycloheptatrienyliden-Komplexe nicht auf stark ausgeprägte M → C-Rückbindungseffekte angewiesen ist [9].

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN DER CARBEN- UND KETEN-MANGAN-KOMPLEXE **4-7**^a

Verb.	$\delta(\text{C}_5\text{H}_4/\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_5)$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH})$
4b	14.80 [5]	^{mc} 7.0 [8]	–	^{mc} 2.90 [4]	–
4c	14.70 [5]	^{mc} 7.2 [8]	–	–	16.83 [2]
5b	^{mc} 4.63 [4]	^{mc} 7.0 [8]	1.81 [3]	^{mc} 2.90 [4]	–
5c	^{mc} 4.48 [4]	^{mc} 7.1 [8]	1.77 [3]	–	16.77 [2]
6b ^b	14.52 [5]	^{mc} 7.1 [8]	–	^{mc} 3.09 [4]	–
7b ^b	14.17 [4] ^c	^{mc} 7.2 [8]	1.20 [3]	^{mc} 3.07 [4]	–
4d	14.77 [10]	16.92 [4], ^m 6.8–7.2 [10]	–	–	–

^a Geräte Varian T 60-A und Bruker WH-90 (26–31°C); CDCl₃-Lösungen; δ -Werte gegen int. TMS; hochgestellte Ziffern vor den δ -Werten: 1 = Singulett, mc = Zentrum eines Multipletts; Werte in eckigen Klammern: relative Intensitäten. Die ¹H-NMR-Daten der Diphenylcarben-Komplexe **4a** und **5a** sind in Lit. 6 referiert, jene der Komplexe **6a** und **7a** stimmen mit den Spektren authentischer Proben überein [31]. ^b Aceton-d₆. ^c Pseudosingulett.

TABELLE 3
¹³C-NMR-SPEKTREN DER MANGAN-KOMPLEXE 4a, b, 5a, 7b UND DES METALLFREIEN CARBOXYLIERUNGSPRODUKTS 8^a

Verb.	Carben- bzw. Ketten-Ligand	$\delta(\text{C}(\text{Carben}))/\delta(\text{C}(\text{Ketten}))$	$\delta(\text{CO})$	C_1	$\delta(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5))_{\text{C}_{o,m,p}}$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)/\delta(\text{C}_5\text{H}_4)$	$\delta(\text{CH}_3)/\delta(\text{CH}_2)$	Lösungsmittel
4a	$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	352.83	231.45	162.54	127.17, 122.83	90.74	—	CDCl_3
4a	$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	354.02	233.43	163.60	127.83, 123.22	91.66	—	Aceton- <i>d</i> ₆
4b	$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2)_2$	362.23	232.16	164.33	128.47, 126.28, 125.42, 122.53	90.64	32.43 (CH_2)	CDCl_3
4c	$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{O})_2$	353.31	231.65	161.26	127.74, 126.85, 126.27, 125.48	90.29	131.36 (CH)	CDCl_3
5a	$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	351.15	231.75	162.44	126.95, 122.83	90.97 90.58	16.07 (CH_3)	CDCl_3
7b	$\text{O}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2)_2$	255.7 ($\text{C}=\text{C}=\text{O}$); -5.9 ($\text{C}=\text{C}=\text{O}$)	227.8 (br)	143.21, 140.53	130.93, 126.53 126.44, 124.51	90.21 88.59 104.93	33.91 (CH_2) 13.11 (CH_3)	CD_2Cl_2
8 ^b	—	—	170.42 ^c	143.62, 141.33, 140.36	136.41, 135.89, 130.98, 131.71, 130.91, 130.28, 128.43, 126.81, 126.72	—	36.10, 33.31, 32.68 (CH_2)	CD_2Cl_2

^a Bruker WH-90 (22.64 MHz; + 34°C); ca. 2 M Lösungen mit 0.07 M Cr(acac)₃; δ -Werte gegen int. TMS. ^b Weitere Signale ohne Zuordnung; 120.81, 58.98. ^c Zuordnung durch ¹³CO-Markierung.

TABELLE 4

AUSZUG AUS DEN INFRAROT-SPEKTREN ($\nu(\text{CO})$ in cm^{-1}) DER η^2 -KETEN-KOMPLEXE **6b** UND **7b**^a

Verb.	$\nu(\text{Mn}-\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (η^2 -Keten)	Solvens
6b	1997sst, 1970st(Sch), 1930sst, 1901m	1758st, 1712s	KBr
6b	2000sst, 1945sst	1785m(br)	CH_2Cl_2
7b ^{b,d}	2000sst, 1954sst	1744st	KBr
7b ^c	1992sst, 1923sst	1757st	KBr
7b	1998sst, 1942sst	1765m(br)	CH_2Cl_2

^a Beckman-Infrarotgitterspektrophotometer 4240-A mit Datenkoppler. Alle Spektren wurden bei normaler Spektrometertemperatur aufgenommen. Die IR-Daten der Diphenylcarben-Komplexe **4a** und **5a** sind in Lit. 6 referiert. Die IR-Spektren der η^2 -Diphenylketen-Komplexe **6a** und **7a** waren mit jenen authentischer Proben identisch [31]. ^b Bei langsamer Kristallisation (-20°C) erhaltene Probe (vgl. Text). ^c Bei rascher Kristallisation (-78°C) erhaltene Probe (vgl. Text). ^d 22% ^{13}CO -markiertes **7b**: 2000sst, 1980m (^{13}CO), 1955sst, 1950sst, Sch, 1927s (^{13}CO), 1908s (^{13}CO); 1744st, 1715m (^{13}CO).

Hochdruckcarbonylierung der Diarylcarben-Komplexe. Synthese neuer η^2 -Keten-Derivate

Unabhängig davon, ob die heterogen katalytische Hydrierung von Kohlenmonoxid (Fischer-Tropsch-Synthese) dem Mechanismus einer stufenweisen CO-Reduktion folgt oder durch dissoziative Chemisorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff auf der Katalysatoroberfläche eingeleitet wird [28], kommt der Metallfixierung niedervalenter Kohlenwasserstoff-Fragmente bei diesem grosstechnisch wichtigen Prozess eine entscheidende Vermittlerrolle zu. Jede Modellreaktion, die der schrittweisen Aufklärung des Reaktivitätsmusters solcher Systeme dient, ist daher in diesem Zusammenhang von Bedeutung. Anhand der Beispiele **4a** und **5a** hatten wir bereits früher nachweisen können, dass Übergangsmetall-Carben-Komplexe grundsätzlich zur Addition von Kohlenmonoxid bereit sind und dabei nach Schema 1 die η^2 -Diphenylketen-Derivate **6a** bzw. **7a** ergeben; letztere erleiden unter hohem Druck einen hydrogenolytischen Abbau, der zu einem Gemisch aus Diphenylacetaldehyd und dem zugehörigen Alkohol führt [4]. Keten-Komplexe vom Typ der Verbindungen **6** und **7** können aber auch durch die mechanistische Alternative von Carben-Transfer-Reaktionen zustande kommen [29]. Ein weiteres Beispiel beschreiben Grubbs et al. [30].

Lässt man in einem Hochdruckautoklaven auf Tetrahydrofuran-Lösungen der Carben-Komplexe **4b** und **5b** bei $50 \pm 5^\circ\text{C}$ (**4b**) bzw. $45 \pm 5^\circ\text{C}$ (**5b**) Kohlenmonoxid einwirken (500 bar, 2 d), so erhält man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung der Rohprodukte die tiefgelben, luftstabilen Komplexverbindungen **6b** bzw. **7b** in Reinausbeuten um 25%. Nach Ausweis der Elementaranalysen, der spektroskopischen Daten sowie einer an **7b** durchgeführten Einkristall-Röntgenstrukturanalyse handelt es sich hierbei um die erwarteten Carbonylierungsprodukte der Carben-Vorläufer **4b** bzw. **5b**. Während die nach Schema 1 vorgenommene Synthese der Diphenylketen-Komplexe **4a** und **5a** präparativ insofern umständlich ist als deren direkte Synthese rascher und effektiver zum Ziel führt [31], ist für die cyclischen Derivate **6b** und **7b** kein anderes Syntheseverfahren verfügbar, da die freien Keten-Liganden unbekannt sind.

Neben einer Reihe weniger diagnostischer Fragment-Ionen weisen die Massenspektren der Keten-Komplexe **6b** und **7b** die Molekül-Ionen M^{+} ($m/e = 396$ bzw. 410) auf sowie das durch metastabile Übergänge gesicherte Fragmentierungsschema von insgesamt drei Carbonylgruppen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) enthalten drei bzw. vier Signalgruppen, von denen besonders zwei komplizierte, um δ 7.1 bzw. 3.1 zentrierte Multipletts auffallen. Ersteres ist hierbei aufgrund seiner chemischen Verschiebung sowie der relativen Signalintensitäten [8H] schlüssig den Protonen der aromatischen Ringsysteme zuzuordnen, während das hochfeldverschobene Multiplett das AA'BB'-System der vier Methylen-Protonen des Ethylen-“Henkels” repräsentiert, der Bestandteil des siebengliedrigen Ringsystems ist. Die Signale des Cyclopentadienyl- bzw. Methylcyclopentadienyl-Liganden erscheinen im üblichen Bereich derartiger Komplexsysteme. Zur weiteren Festlegung der Konstitution wurde eine zu 29% ^{13}C -markierte Probe des Komplexes **7b** durch $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Hier erscheint ein Signal bei δ 227.8 ppm, dessen grosse Halbwertsbreite (~ 30 Hz) auf das Quadrupolmoment des benachbarten Manganatoms zurückzuführen ist. Das C-Atom der Keten-CO-Gruppe ($\triangleright\text{C}=\text{C}=\text{O}$) tritt als Singulett bei δ 255.7 in Resonanz. Im Bereich δ 124–143 erscheinen die Signale der aromatischen Ringkohlenstoffatome, deren Linienzahl durch die Verhenkelung der beiden Phenylringe im Vergleich zum Diphenylketen infolge Symmetrierniedrigung vergrößert ist. Neben dem Singulett der beiden äquivalenten C_2H_4 -Kohlenstoffatome (δ 33.91) und den Signalen der π -gebundenen Ringliganden (Tab. 3) tritt bei $\delta - 5.9$ ppm eine weitere Resonanz geringerer Intensität auf, die nur dem olefinischen Kohlenstoffatom des Keten-Liganden ($\triangleright\text{C}=\text{C}=\text{O}$) zugeordnet werden kann.

In den Infrarot-Spektren (Tab. 4) sind die Metallcarbonyl-Streckschwingungen entsprechend den deutlich besseren π -Akzeptor-Eigenschaften eines η^2 -Keten-Liganden im Vergleich zu den Absorptionen der Metallcarben-Vorläufer **4b** bzw. **5b** hypsochrom verschoben. Die Absorptionsbanden der Keten-CO-Gruppen liegen ebenfalls im Erwartungsbereich solcher Komplexe [31]. Ein auffälliges Verhalten zeigt das Methylcyclopentadienyl-Derivat **7b**: Kristallisiert man diese Verbindung möglichst rasch bei tiefen Temperaturen um (-78°C ; 3–4 h), so erhält man tiefgelbe, feine Nadeln. Das in KBr aufgenommene Infrarotspektrum dieser Kristallfraktion weist im Bereich der CO-Valenzschwingungen Banden bei 1992 und 1923 cm^{-1} (M–CO) sowie 1757 cm^{-1} (Keten–CO) auf. Lässt man die Verbindung dagegen im Temperaturbereich um -20°C binnen 1–2 h langsam auskristallisieren, so tritt sie in honiggelben Prismen auf, deren KBr-Infrarotspektrum CO-Banden bei 2000 und 1954 cm^{-1} (M–CO) bzw. 1744 und 1715 cm^{-1} (Keten–CO) aufweist. Dieses Phänomen wurde nur in den Festkörper-IR-Spektren beobachtet (KBr-Presslinge), nicht aber in den Lösungsspektren. Da beide Komplexformen ansonsten vollkommen identische elementaranalytische und spektroskopische Daten und damit zweifelsfrei gleiche Konstitution besitzen, liegt hier offensichtlich eine Komplexisomerie vor, die auf der Konformation des Keten-Liganden beruhen muss (vgl. Strukturchemie).

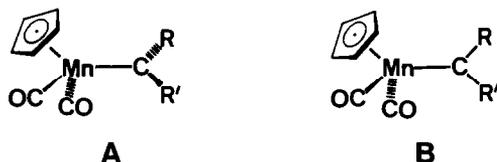
Bei der Druckcarbonylierung der beiden Metallcarbene **4b** und **5b** tritt neben den Keten-Komplexen **6b** bzw. **7b** sowie den Stammcarbonylen ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}$) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ (R = H bzw. CH_3) eine intensiv orangerote Verbindung **8** auf, deren Ausbeuten mit zunehmender Reaktionstemperatur auf Kosten von **6b** und **7b** stark ansteigen. Die Elementaranalysen und FD-Massenspektren (Messungen in Aceton-Lösung) ordnen diesem Produkt die Summenformel $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{O}_3$ zu, die formal der Kombination von

zwei Carben-Liganden ($C_{15}H_{12}$) und drei CO-Gruppen entspricht. Dieselbe Verbindung bildet sich auch bei der Behandlung der Keten-Komplexe **6b** und **7b** mit Kohlenmonoxid im Autoklaven (THF/60°C/600 bar CO/2 d; Ausb. 65%) und ist demzufolge mechanistisch auf die Verknüpfung von zwei Keten-Liganden mit einem CO-Molekül zurückzuführen. Da weder die Infrarot- noch die Kernresonanzspektren für eine widerspruchsfreie Konstitutionszuordnung ausreichen, bleibt die Strukturaufklärung einer künftigen Röntgenstrukturanalyse vorbehalten (J.L. Atwood et al., in Vorbereitung).

Strukturchemie des Carben-Komplexes **4b**

Ein aus n-Pentan/Diethylether (10/1 Vol.-Teile) gewonnener Einkristall von **4b** wurde einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen (Tab. 5). Die Atomkoordinaten sind in Tab. 6, die Bindungsparameter in Tab. 7 aufgelistet*.

Lässt man die relative Orientierung der Carben-Substituenten R und R' ausser acht, so müssen in Carben-Komplexen der Zusammensetzung $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2[CRR']$ die beiden Grenzkonformationen A ("horizontal" [32]) und B ("vertikal" [32]) berücksichtigt werden [32–34]. Während die Carben-Ebene bei Konformation A senkrecht auf der Spiegelebene des Komplexfragments $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2$ steht, koinzidiert sie mit dieser in Konformation B. MO-Rechnungen weisen der Geome-



trie **B** einen signifikant geringeren Energieinhalt zu als den Rotameren A. Obwohl die Rotationsbarrieren für den Prozess $A \rightleftharpoons B$ bisher nicht bekannt sind, konnte Schubert bei einer vergleichenden Diskussion der Kristallstrukturen von typischen Beispielen dieser Verbindungsklasse die Bevorzugung der Konformation **B** als Regelfall bestätigen [34]. Dies gilt für den anderenorts beschriebenen [1] und diskutierten Diphenylcarben-Komplex **4a** [1,34] ebenso wie für sein "verhenkeltes" Derivat **4b**; beide Verbindungen nähern sich zumindest im Kristall dem Konformationstyp **B** (Fig. 1). Der von der Carben-Ebene und dem planaren Cyclopentadienyl-Ring eingeschlossene Winkel wurde zu 83.3 bzw. 68.6° ermittelt. Der Abstand des Carben-Kohlenstoffatoms vom Metallzentrum ist bei **4b** mit 185.3(5) pm zwar signifikant kürzer als jener im Diphenylcarben-Derivat **4a** (188.5(2) pm), doch sei vor einer Überbewertung dieses verhältnismässig kleinen Effekts gewarnt. Die meisten Carben-Komplexe des vorliegenden Typs weisen Mn-(Carben)-Abstände im Bereich 186–189 pm auf [34]; eine Ausnahme bildet der fluorsubstituierte Carben-Komplex $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2[C(C_6H_5)F]$, dessen kurzer Mangan-Carben-Abstand (183.0(5) pm) auf Hyperkonjugationseffekte zurückgeführt wird [16,34].

* Weitere Angaben zu den Röntgenstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50500, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

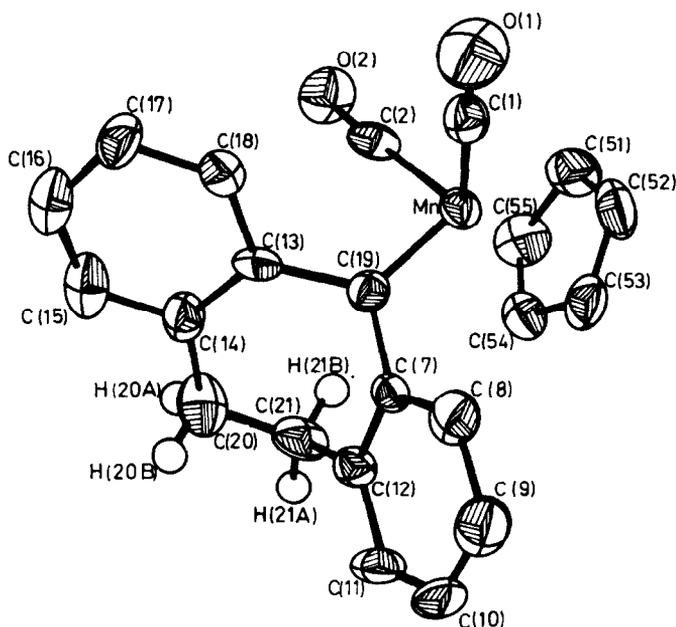
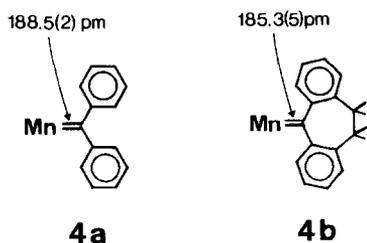


Fig. 1. Molekülstruktur des Carben-Komplexes **4b** im Kristall (M.L. Ziegler und H. Pfisterer). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.



Während die übrigen Bindungsparameter keine Besonderheiten aufweisen (Tab. 7), verdient die relative Orientierung der beiden Phenyl-Ringe einen Kommentar: Im Diphenylcarben-Komplex **4a** liegt eine Phenylgruppe in der Spiegelebene des Komplexfragments ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Mn(CO)₂, die andere ist hierzu orthogonal [1]. Bedingt durch den Henkeleffekt der zusätzlichen C₂H₄-Gruppe ist im strukturechemisch ansonsten eng verwandten Komplex **4b** die gegenseitige Verdrillung der beiden Phenyl-Systeme geometrisch eingeschränkt; der Diederwinkel beträgt hier nur mehr 54.5°. Erneut fällt auf, dass einer der beiden Phenyl-Ringe [C(13) ··· 18]) nahezu in der Spiegelebene des Komplexfragments ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Mn(CO)₂ liegt, während der andere diesbezüglich eine Verdrillung erfährt. Im Einklang mit gängigen Bindungsvorstellungen führt die in **4b** erfolgte stärkere Einebnung des letztgenannten Phenyl-Ringes [C(7) ··· 12]) zu einem geringfügig besseren π -Akzeptor-Vermögen des gesamten Carben-Liganden. Die trigonal-planare Konfiguration des Carben-Kohlenstoffatoms C(19) äussert sich in der zu 360.1° ermittelten Winkelsumme (vgl. Tab. 7).

TABELLE 5

RÖNTGENOGRAPHISCHE DATEN DES CARBEN-KOMPLEXES **4b** SOWIE DES η^2 -KETEN-KOMPLEXES **7b**

	Carben-Komplex 4b	Keten-Komplex 7b
Formel	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_{15}\text{H}_{12})$ ($\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{MnO}_2$)	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2[\eta^2\text{-C}(\text{C}_{14}\text{H}_{12})\text{CO}]$ ($\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{MnO}_3$)
Molmasse	368 a.m.u.	410 a.m.u.
Dichte (exp.)	1.3 g cm^{-3}	1.3 g cm^{-3}
Dichte (röntg.)	1.4 g cm^{-3}	1.4 g cm^{-3}
Kristallgrösse	0.2 mm \times 0.2 mm \times 0.3 mm	0.50 mm \times 0.63 mm \times 1.20 mm
Kristallsystem	monoklin, $Z = 4$	monoklin, $Z = 4$
Raumgruppe	$C_{2h}^5\text{-}P2_1/n$	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	a 1045.6(4) pm b 789.9(4) pm c 2153.6(4) pm β 101.56(3) $^\circ$	a 998.9(3) b 1302.3(4) c 1466.6(4) pm β 91.33(4) $^\circ$
Zellvolumen	V $1.74 \times 10^9 \text{ pm}^3$	V $1.91 \times 10^9 \text{ pm}^3$
Lin. Absorpt. Koeff.	μ 7.37 cm^{-1}	μ 7.52 cm^{-1}
Drehachse	b	b
t_{opt}	0.271	
Systemat.	$0k0$ ($k = 2n + 1$)	$0k0$ ($k = 2n + 1$)
Auslöschungen	$h0l$ ($h + l = 2n + 1$)	$h0l$ ($h + l = 2n + 1$)
Gerät	Syntex	Enraf-Nonius CAD-4
Messbereich	$2^\circ \leq 2\theta \leq 55.0^\circ$	$2^\circ \leq 2\theta \leq 50.0^\circ$
Strahlung	Mo- K_α (λ 71.069 pm)	Mo- K_α (λ 71.069 pm)
Reflexzahl (unabhängige, von Null verschiedene)	1272	1893
Atomlagen	C und O aus Fourier; Mn aus Patterson	wie 4b
R	0.075	0.057
R_w	0.059	0.062

Strukturchemie des Keten-Komplexes **7b**

Da das "Tieftemperatur-Isomer" von **7b** wegen der raschen Kristallisation (-78°C) stets eine für Einkristall-Röntgenstrukturanalysen untaugliche Kristalltracht ergab (dünne Nadeln), konnte nur das "Hochtemperatur-Isomer" strukturellchemisch näher charakterisiert werden. Diese Form kristallisiert aus Methylencchlorid/Diethylether (1/3 Vol.-Teile) bei -20°C langsam in honiggelben Prismen der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ aus (Tab. 5). Die Atomparameter, die thermischen Schwingungsparameter sowie die Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 8 und 9 aufgelistet*.

Weist man den zentrisch gebundenen Methylcyclopentadienyl-Liganden formal nur eine Koordinationsstelle zu, so lässt ein Blick auf Fig. 2 die verzerrt quadratisch-pyramidale Geometrie des Moleküls erkennen. Betrachtet man das

(Fortsetzung s.S. 344)

* Weitere Angaben zu den Röntgenstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50500, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

TABELLE 6

ATOMPARAMETER (in Bruchteilen der Zellkanten $\times 10^5$) UND THERMISCHE PARAMETER ($\times 10^4$) DES CARBEN-KOMPLEXES 4b. DER ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOR HAT DIE FORM: $T = \exp[-2\pi^2(U_1h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_1	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mn	13615(8)	18891(12)	12262(4)	360(5)	330(5)	365(5)	-47(7)	7(4)	-17(7)
C(1)	7541(51)	19930(90)	3948(25)	515(38)	443(37)	421(37)	-78(45)	219(33)	-32(47)
O(1)	3850(40)	20315(67)	-1478(17)	880(34)	852(34)	320(24)	-34(36)	89(23)	-44(34)
C(2)	14915(66)	41476(80)	12387(30)	472(42)	486(42)	435(37)	-113(48)	-62(31)	50(44)
O(2)	15812(45)	56058(50)	12522(21)	1149(43)	357(25)	931(35)	-142(34)	-188(32)	27(29)
C(51)	24512(58)	-3820(80)	11472(30)	632(48)	508(46)	671(48)	210(41)	264(40)	-79(41)
H(51)	22501(58)	-11452(80)	7942(30)	883(93)					
C(52)	19475(58)	-4656(82)	16963(30)	371(42)	340(42)	808(53)	29(37)	7(40)	154(41)
H(52)	13261(58)	-12815(82)	17837(30)	883(93)					
C(53)	24940(55)	8438(79)	20996(28)	421(42)	600(51)	508(43)	123(40)	-12(35)	92(40)
H(53)	23201(55)	10785(79)	25122(28)	883(93)					
C(54)	33309(51)	17343(93)	17985(28)	319(35)	650(49)	744(46)	-58(45)	-62(34)	-35(49)
H(54)	38423(51)	26972(93)	19698(28)	883(93)					
C(55)	33117(58)	10102(83)	11992(32)	491(45)	757(55)	797(53)	102(43)	310(42)	204(47)
H(55)	37898(58)	13898(83)	8883(32)	883(93)					
C(7)	-15343(52)	24190(62)	9625(24)	399(35)	388(42)	330(33)	-35(30)	169(29)	50(27)
C(8)	-15905(52)	40389(74)	6802(24)	319(37)	319(37)	591(42)	3(36)	101(32)	165(36)
H(8)	-8617(52)	47904(74)	8013(24)	614(66)					
C(9)	-26549(53)	45763(85)	2389(26)	504(44)	636(49)	662(48)	273(42)	155(38)	258(40)

H(9)	- 25672(53)	56912(85)	602(26)	614(66)	873(61)	397(35)	294(43)	- 42(30)	- 73(39)
C(10)	- 37038(53)	35097(79)	558(24)	473(39)	694(45)	518(39)	134(51)	- 41(34)	- 135(48)
H(10)	- 44396(53)	38606(79)	- 2596(24)	614(66)	591(50)	329(35)	55(36)	17(29)	- 13(34)
C(11)	- 36823(55)	19383(91)	3256(24)	470(41)	365(37)	333(32)	- 7(29)	70(26)	- 8(29)
H(11)	- 44126(55)	11940(92)	1956(24)	614(66)	456(41)	432(36)	62(34)	160(30)	77(33)
C(12)	- 26433(55)	13799(77)	7829(25)	353(36)	560(46)	571(42)	55(37)	236(34)	289(36)
C(13)	- 5560(46)	12513(64)	20343(22)	237(31)	958(63)	307(38)	100(47)	185(33)	156(43)
C(14)	- 12191(50)	- 2620(71)	20639(24)	346(36)	731(61)	375(39)	139(45)	105(32)	- 86(44)
C(15)	- 14089(53)	- 8449(78)	26536(24)	453(39)	433(43)	400(33)	78(36)	100(27)	- 30(33)
H(15)	- 18494(53)	- 18990(78)	26841(24)	614(66)	204(28)	381(33)	- 38(39)	13(26)	33(38)
C(16)	- 9664(56)	905(90)	31943(27)	467(44)	413(41)	575(45)	- 218(37)	147(39)	- 49(37)
H(16)	- 11206(56)	- 2943(90)	35958(27)	614(66)	668(55)	638(53)	- 147(47)	- 42(40)	- 182(44)
C(17)	- 2998(55)	15689(91)	31627(28)	462(42)	731(61)	375(39)	139(45)	105(32)	- 86(44)
H(17)	27(55)	22023(91)	35441(28)	614(66)	433(43)	400(33)	78(36)	100(27)	- 30(33)
C(18)	- 931(47)	21623(77)	25883(22)	398(34)	433(43)	400(33)	78(36)	100(27)	- 30(33)
H(18)	3890(47)	31879(77)	25650(22)	614(66)	204(28)	381(33)	- 38(39)	13(26)	33(38)
C(19)	- 2937(46)	18662(74)	14123(22)	386(32)	413(41)	575(45)	- 218(37)	147(39)	- 49(37)
C(20)	- 16744(62)	- 12522(75)	14646(30)	612(50)	668(55)	638(53)	- 147(47)	- 42(40)	- 182(44)
H(20A)	- 9877(62)	- 13629(75)	12304(30)	598(82)	668(55)	638(53)	- 147(47)	- 42(40)	- 182(44)
H(20B)	- 19985(62)	- 23544(75)	15406(30)	598(82)	668(55)	638(53)	- 147(47)	- 42(40)	- 182(44)
C(21)	- 28277(63)	- 3714(94)	10356(31)	623(50)	668(55)	638(53)	- 147(47)	- 42(40)	- 182(44)
H(21A)	- 34045(63)	- 2301(94)	12740(31)	598(82)	668(55)	638(53)	- 147(47)	- 42(40)	- 182(44)
H(21B)	- 31204(63)	- 11350(94)	6896(31)	598(82)	668(55)	638(53)	- 147(47)	- 42(40)	- 182(44)

TABELLE 7

STRUKTURPARAMETER DES CARBEN-KOMPLEXES **4b***Bindungslängen (pm)*

Mn–C(1)	177.8(5)	C(7)–C(19)	152.0(7)
Mn–C(2)	178.9(6)	C(8)–C(9)	137.8(7)
Mn–C(51)	215.0(6)	C(9)–C(10)	137.7(8)
Mn–C(52)	214.7(6)	C(10)–C(11)	136.9(9)
Mn–C(53)	217.6(6)	C(11)–C(12)	138.5(7)
Mn–C(54)	218.2(5)	C(12)–C(21)	151.3(9)
Mn–C(55)	216.6(6)	C(21)–C(20)	153.2(9)
Mn–C(19)	185.3(5)	C(20)–C(14)	150.3(8)
C(1)–O(1)	115.7(6)	C(14)–C(15)	140.2(8)
C(2)–O(2)	115.5(7)	C(15)–C(16)	137.9(8)
C(51)–C(52)	138.9(10)	C(16)–C(17)	136.8(10)
C(52)–C(53)	139.7(9)	C(17)–C(18)	137.9(8)
C(53)–C(54)	138.1(9)	C(18)–C(13)	139.5(7)
C(54)–C(55)	140.8(9)	C(13)–C(14)	139.0(8)
C(55)–C(51)	141.1(9)	C(13)–C(19)	150.0(7)
C(7)–C(8)	141.3(8)		
C(7)–C(12)	141.0(8)		

Bindungswinkel (grad)

C(1)–Mn–C(2)	88.9(3)	C(54)–Mn–C(19)	134.0(2)
C(1)–Mn–C(51)	92.7(3)	C(55)–Mn–C(19)	158.1(3)
C(1)–Mn–C(52)	121.7(3)	Mn–C(1)–O(1)	178.2(5)
C(1)–Mn–C(53)	155.7(3)	Mn–C(2)–O(2)	179.4(6)
C(1)–Mn–C(54)	132.7(3)	Mn–C(51)–C(52)	71.1(4)
C(1)–Mn–C(55)	97.9(3)	Mn–C(51)–C(55)	71.5(4)
C(2)–Mn–C(51)	142.5(3)	Mn–C(52)–C(53)	72.2(4)
C(2)–Mn–C(52)	147.4(3)	Mn–C(53)–C(54)	71.8(3)
C(2)–Mn–C(53)	109.8(3)	Mn–C(54)–C(55)	70.5(3)
C(2)–Mn–C(54)	89.3(3)	C(51)–C(52)–C(53)	108.5(6)
C(2)–Mn–C(55)	104.5(3)	C(52)–C(51)–C(55)	108.3(6)
C(51)–Mn–C(52)	37.7(3)	C(52)–C(53)–C(54)	107.7(6)
C(51)–Mn–C(53)	63.0(2)	C(53)–C(54)–C(55)	109.2(6)
C(51)–Mn–C(54)	62.8(2)	C(51)–C(55)–C(54)	106.4(6)
C(51)–Mn–C(55)	38.2(2)	C(7)–C(8)–C(9)	122.3(5)
C(52)–Mn–C(53)	37.7(2)	C(8)–C(9)–C(10)	119.8(6)
C(52)–Mn–C(54)	62.4(2)	C(9)–C(10)–C(11)	119.3(5)
C(52)–Mn–C(55)	63.5(3)	C(10)–C(11)–C(12)	122.3(6)
C(53)–Mn–C(54)	36.9(2)	C(11)–C(12)–C(7)	119.7(5)
C(53)–Mn–C(55)	63.2(2)	C(12)–C(7)–C(8)	166.6(4)
C(54)–Mn–C(55)	37.8(2)	C(19)–C(7)–C(12)	123.9(5)
C(1)–Mn–C(19)	93.3(2)	C(7)–C(12)–C(21)	126.2(5)
C(2)–Mn–C(19)	94.5(3)	C(12)–C(21)–C(20)	119.4(5)
C(51)–Mn–C(19)	122.8(3)	C(21)–C(20)–C(14)	111.0(5)
C(52)–Mn–C(19)	94.6(2)	C(20)–C(14)–C(15)	122.0(5)
C(53)–Mn–C(19)	100.4(2)	C(14)–C(15)–C(16)	120.3(6)
C(15)–C(16)–C(17)	120.2(6)	C(16)–C(17)–C(18)	120.5(5)
C(17)–C(18)–C(13)	120.1(5)	C(18)–C(13)–C(14)	119.7(5)
C(13)–C(14)–C(15)	119.1(5)	C(14)–C(13)–C(19)	120.1(4)
C(18)–C(13)–C(19)	120.2(5)	C(13)–C(19)–C(7)	112.2(4)
C(13)–C(14)–C(20)	118.9(5)	C(11)–C(12)–C(21)	114.1(5)
C(13)–C(19)–Mn	122.8(3)	C(7)–C(19)–Mn	125.1(4)

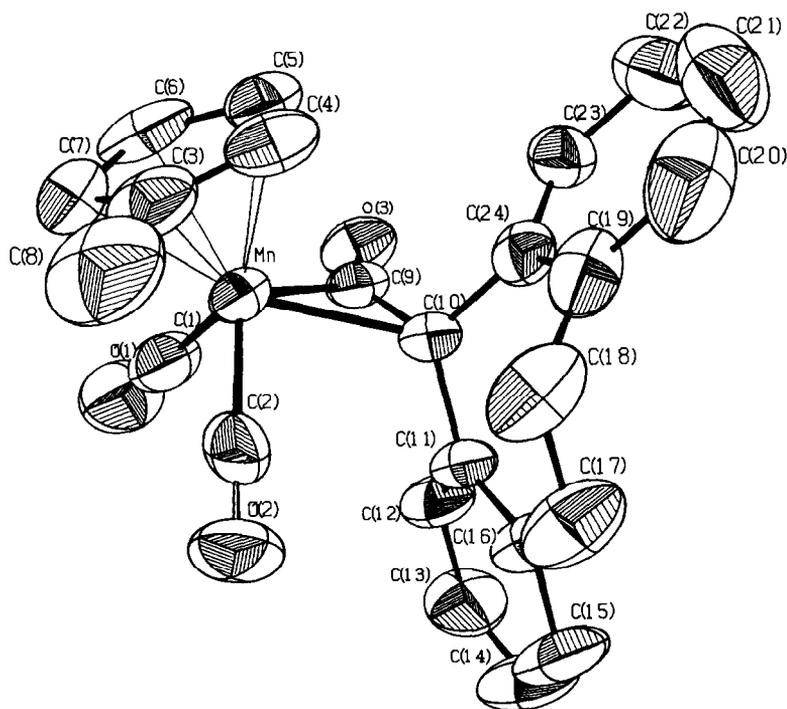


Fig. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von Dicarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)(η^2 -10,11-dihydro-5*H*-dibenzo[*a,d*]cycloheptenyliden-5-keten)mangan (**7b**) im Kristall (J.L. Atwood und R.D. Rogers). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.

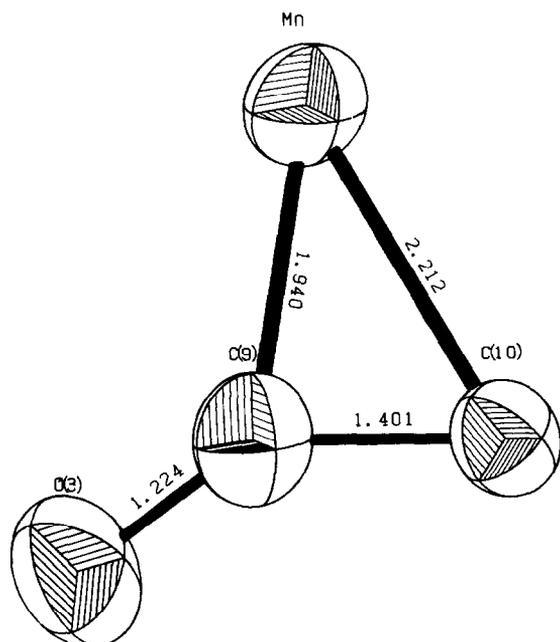


Fig. 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur eines einzelnen Moleküls des η^2 -Keten-Komplexes **7b**. Die vieratomige Struktureinheit ist vollkommen planar (Abstandsangaben in Å).

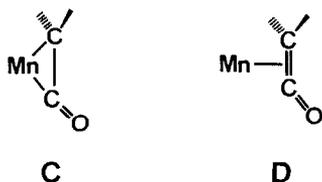
TABELLE 8

ATOMPARAMETER (in Bruchteilen der Zellkanten) UND THERMISCHE PARAMETER DES η^2 -KETEN-KOMPLEXES 7b. DIE ANISOTROPEN THERMISCHEN PARAMETER SIND DEFINIERT ZU $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{equiv}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mn	0.4368(1)	0.48221(8)	0.26628(7)	0.048	0.0475(6)	0.0546(6)	0.0441(5)	0.0068(6)	-0.0107(4)	0.0014(6)
O(1)	2.499(7)	0.3942(6)	0.3948(4)	0.100	0.080(5)	0.143(6)	0.078(4)	-0.014(5)	0.005(4)	0.017(4)
O(2)	0.5699(7)	0.5860(4)	0.4230(4)	0.088	0.113(5)	0.082(4)	0.071(4)	0.007(4)	-0.031(4)	-0.033(3)
O(3)	0.4321(5)	0.2581(5)	0.2387(3)	0.068	0.070(4)	0.063(3)	0.074(4)	-0.019(3)	-0.022(3)	-0.006(3)
C(1)	0.3239(9)	0.4297(7)	0.3464(6)	0.069	0.064(6)	0.089(7)	0.057(5)	0.002(5)	-0.013(5)	0.010(5)
C(2)	0.5176(8)	0.5467(6)	0.3621(5)	0.063	0.079(6)	0.054(5)	0.058(5)	0.022(4)	0.002(4)	-0.006(4)
C(3)	0.418(1)	0.6302(7)	0.1962(6)	0.075	0.098(7)	0.056(6)	0.072(6)	0.015(6)	-0.029(5)	0.011(5)
C(4)	0.487(1)	0.5597(8)	0.1423(6)	0.079	0.098(7)	0.087(7)	0.053(5)	0.013(6)	0.014(5)	0.031(5)
C(5)	0.410(1)	0.4777(8)	0.1225(5)	0.072	0.088(7)	0.083(6)	0.048(4)	0.025(6)	-0.018(4)	0.007(5)
C(6)	0.283(1)	0.4923(8)	0.1654(6)	0.087	0.091(7)	0.095(8)	0.076(6)	-0.002(6)	-0.050(5)	0.020(5)
C(7)	0.2901(9)	0.5892(7)	0.2138(6)	0.075	0.071(6)	0.083(7)	0.073(6)	0.027(5)	-0.012(5)	0.005(5)
C(8)	0.463(1)	0.7312(8)	0.2307(7)	0.115	0.15(1)	0.076(7)	0.119(9)	0.021(7)	-0.029(8)	0.027(6)
C(9)	0.4889(7)	0.3393(5)	0.2561(4)	0.048	0.050(4)	0.060(5)	0.035(4)	-0.004(4)	-0.008(3)	0.005(5)
C(10)	0.6160(6)	0.3824(5)	0.2715(4)	0.042	0.047(4)	0.044(4)	0.035(3)	-0.004(3)	-0.008(3)	-0.001(3)
C(11)	0.6833(7)	0.3620(5)	0.3629(4)	0.047	0.057(4)	0.044(4)	0.040(4)	0.001(3)	0.016(3)	-0.002(3)
C(12)	0.6298(9)	0.2873(6)	0.4169(5)	0.068	0.083(6)	0.073(5)	0.051(4)	0.008(5)	-0.022(4)	0.015(4)
C(13)	0.686(1)	0.2602(8)	0.5002(6)	0.091	0.12(9)	0.100(8)	0.053(5)	0.023(7)	-0.009(6)	0.027(5)
C(14)	0.804(1)	0.3055(8)	0.5289(6)	0.098	0.13(1)	0.096(8)	0.065(6)	0.009(7)	-0.056(6)	0.017(5)
C(15)	0.857(1)	0.3788(7)	0.4765(6)	0.088	0.099(7)	0.081(7)	0.084(6)	0.011(6)	-0.060(6)	-0.013(5)
C(16)	0.8031(8)	0.4109(6)	0.3915(5)	0.063	0.069(5)	0.054(5)	0.068(5)	0.001(4)	0.030(4)	-0.007(4)
C(17)	0.8716(9)	0.4955(7)	0.3466(7)	0.089	0.079(6)	0.073(7)	0.118(7)	-0.021(5)	-0.039(6)	0.000(6)
C(18)	0.8171(9)	0.5416(6)	0.2578(7)	0.077	0.068(5)	0.056(6)	0.109(7)	-0.018(4)	-0.023(5)	0.021(5)
C(19)	0.8020(8)	0.4616(6)	0.1830(6)	0.066	0.051(5)	0.069(6)	0.081(6)	0.001(4)	0.004(4)	0.029(5)

C(20)	0.879(1)	0.4620(9)	0.1063(9)	0.105	0.070(6)	0.106(9)	0.14(1)	0.000(6)	0.018(7)	0.059(8)
C(21)	0.857(1)	0.391(1)	0.0373(8)	0.115	0.13(1)	0.12(1)	0.098(9)	0.043(9)	0.050(8)	0.036(8)
C(22)	0.764(1)	0.3182(8)	0.0444(6)	0.094	0.13(1)	0.098(8)	0.057(6)	0.038(7)	0.012(6)	0.006(6)
C(23)	0.6820(8)	0.3150(6)	0.1204(5)	0.063	0.072(5)	0.070(5)	0.048(4)	0.019(4)	0.003(4)	0.003(4)
C(24)	0.6998(7)	0.3867(5)	0.1902(5)	0.050	0.051(4)	0.048(4)	0.052(4)	0.008(4)	-0.001(4)	0.011(3)
H(1)C(4)	0.5901	0.5710	0.1190							
H(2)C(5)	0.4364	0.4104	0.0810							
H(3)C(6)	0.1984	0.4394	0.1621							
H(4)C(7)	0.2122	0.6242	0.2556							
H(5)C(8)	0.5690	0.7360	0.2140							
H(6)C(8)	0.4530	0.7470	0.3020							
H(7)C(8)	0.4090	0.7870	0.1900							
H(8)C(12)	0.5347	0.2503	0.3939							
H(9)C(13)	0.6389	0.1988	0.5414							
H(10)C(14)	0.8521	0.2798	0.5931							
H(11)C(15)	0.9484	0.4157	0.5032							
H(12)C(17)	0.8835	0.5604	0.3942							
H(13)C(17)	0.9755	0.4704	0.3312							
H(14)C(18)	0.8834	0.6014	0.2340							
H(15)C(18)	0.7207	0.5742	0.2714							
H(16)C(20)	0.9576	0.5231	0.1024							
H(17)C(21)	0.9235	0.3947	-0.0216							
H(18)C(22)	0.7526	0.2617	-0.0109							
H(19)C(23)	0.6003	0.2563	0.1260							

komplexierte Keten als zweizähligen Liganden, so wird die Strukturanalogie mit den zuerst von Brunner et al. beschriebenen quadratisch-pyramidalen chiralen Komplexen vom Typ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\text{LL}')$ deutlich ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{LL}' =$ zweizählige Chelatliganden ; [35]). Am Beispiel solcher Komplexe war erstmals die optische Aktivität fünffach koordinierter Metallkomplexe nachgewiesen worden. Die Tatsache, dass die beiden Phenylgruppen identische Resonanzen für einander entsprechende Ringpositionen aufweisen, lässt mit einiger Vorsicht darauf schliessen, dass sich die Enantiomeren über symmetrische Übergangszustände auf der NMR-Zeitskala rasch ineinander umwandeln. Der nichtdissoziative Charakter dieser Umwandlung ist u.a. daran erkennbar, dass der in **7b** komplexgebundene Keten-Ligand selbst bei mehrstündigem Kochen in Methylchlorid nicht mit freiem, überschüssigem Diphenylketen austauscht. Die Detailzeichnung in Fig. 3 weist auf die beiden sehr unterschiedlichen Abstände des Metallzentrums von den Keten-Kohlenstoffatomen C(9) und C(10) hin und verdeutlicht die starke Abwinkelung, welche das Keten-System >C=C=O bei seiner Metallfixierung über die C–C-Bindung erfährt ($\angle\text{C–C–O } 143^\circ$). Dies trifft gleichermassen für die strukturanalogen Komplexe des Diphenylketens [31b] und des 9-Anthronylidenketens zu [29,36]. Der betreffende C–C-Abstand (C(9)–C(10), 140.1(1) pm; Tab. 9) ist erheblich grösser als in freien Ketenen (z.B. Dimethylketen, 127.1 pm [37]) und liegt im oberen Bereich olefinischer Systeme. Dagegen beeinflusst die Metallkoordination des Liganden dessen C–O-Bindungslänge nicht so stark (122.4(1) pm; vgl. Dimethylketen, 117.9 pm [37]). Die Strukturdaten legen eine Beteiligung der beiden Grenzstrukturen **C** (Metallacyclopropanon) und **D** (π -Olefin-Komplex) an den Bindungsverhältnissen im Mangan–Keten-System nahe.



Aus den ORTEP-Darstellungen (Fig. 2 und 4) ist eine strukturchemische Besonderheit ersichtlich, die auf die Geometrie des Keten-Liganden Bezug nimmt: Während im “unverhenkelten” Diphenylketen-Komplex **6a** [31b] die beiden voneinander unabhängigen Phenylringe um 89° gegeneinander verdreht sind, besitzen die beiden annelierten Sechsringe bei **7b** infolge der “Henkel”-Wirkung der Brücken-Kohlenstoffatome C(17) und C(18) eine geringere konformative Beweglichkeit und schliessen daher einen grösseren Winkel ein (124.8°). Ferner erkennt man, dass sich die beiden Phenylringe von Zentralmetall abwenden und die sterisch günstigere “exo”-Position gegenüber dem chiralen Manganzentrum einnehmen. Massstabsgetreue Kugelmodelle zeigen, dass durch einfaches Umklappen des C(17)–C(18)-“Henkels” die beiden Phenylringe leicht in eine dem Zentralmetall zugewandte “endo”-Position gebracht werden können, die allerdings infolge der starken Wechselwirkungen mit dem Methylcyclopentadienyl-Liganden weniger begünstigt und daher weniger stabil sein sollte. Wir halten diese Stereoisomerie des Dibenzocycloheptanylid-Bausteins für die Ursache der bei **7b** in den Festkörper-Infrarotspektren beobachteten Komplexisomerie, da sie die Abhängigkeit der Carbonylabsorption von der jeweiligen Stereochemie des η^2 -Keten-Liganden

TABELLE 9

BINDUNGSPARAMETER DES η^2 -KETEN-KOMPLEXES **7b**^a*Bindungslängen (pm)*

Mn–C(1)	178(1)	Mn–C(2)	181.1(8)
Mn–C(3)	219.0(8)	Mn–C(4)	214.9(8)
Mn–C(5)	212.1(7)	Mn–C(6)	210.9(7)
Mn–C(7)	215.0(8)	Mn–C(9)	194.0(7)
Mn–C(10)	221.2(6)	O(1)–C(1)	113.5(9)
O(2)–C(2)	114.5(8)	O(3)–C(9)	122.4(8)
C(3)–C(4)	140(1)	C(3)–C(7)	142(1)
C(3)–C(8)	147(1)	C(4)–C(5)	134(1)
C(5)–C(6)	144(1)	C(6)–C(7)	145(1)
C(9)–C(10)	140.1(9)	C(10)–C(11)	150.9(8)
C(10)–C(24)	147.4(9)	C(11)–C(12)	137(1)
C(11)–C(16)	141(1)	C(12)–C(13)	138(1)
C(13)–C(14)	137(1)	C(14)–C(15)	134(1)
C(15)–C(16)	141(1)	C(16)–C(17)	146(1)
C(17)–C(18)	152(1)	C(18)–C(19)	152(1)
C(19)–C(20)	138(1)	C(19)–C(24)	142(1)
C(20)–C(21)	139(2)	C(21)–C(22)	133(2)
C(22)–C(23)	140(1)	C(23)–C(24)	140(1)
Cent–Mn ^b	177.6		

Bindungswinkel (grad)

C(1)–Mn–C(9)	81.8(4)	C(2)–Mn–C(9)	112.9(3)
C(1)–Mn–C(10)	106.0(3)	C(2)–Mn–C(10)	84.3(3)
C(9)–Mn–C(10)	38.8(3)	Mn–C(1)–O(1)	177.4(8)
Mn–C(2)–O(2)	178.8(7)	C(4)–C(3)–C(7)	108.2(8)
C(4)–C(3)–C(8)	129(1)	C(7)–C(3)–C(8)	123(1)
C(3)–C(4)–C(5)	110.9(9)	C(4)–C(5)–C(6)	107.8(9)
C(5)–C(6)–C(7)	107.4(8)	C(3)–C(7)–C(6)	105.7(8)
Mn–C(9)–O(3)	136.1(6)	Mn–C(9)–C(10)	81.2(4)
O(3)–C(9)–C(10)	142.5(7)	Mn–C(10)–C(9)	60.1(4)
Mn–C(10)–C(11)	118.6(4)	C(9)–C(10)–C(11)	117.1(6)
Mn–C(10)–C(24)	115.0(4)	C(9)–C(10)–C(24)	114.4(6)
C(11)–C(10)–C(24)	118.4(6)	C(10)–C(11)–C(12)	117.8(6)
C(10)–C(11)–C(16)	122.8(6)	C(12)–C(11)–C(16)	119.2(6)
C(11)–C(12)–C(13)	122.5(8)	C(12)–C(13)–C(14)	119.4(9)
C(13)–C(14)–C(15)	118.7(8)	C(14)–C(15)–C(16)	124.4(8)
C(11)–C(16)–C(15)	115.7(8)	C(11)–C(16)–C(17)	127.5(7)
C(15)–C(16)–C(17)	116.6(7)	C(16)–C(17)–C(18)	121.1(7)
C(17)–C(18)–C(19)	112.0(7)	C(18)–C(19)–C(20)	122.6(9)
C(18)–C(19)–C(24)	118.6(7)	C(20)–C(19)–C(24)	118.8(9)
C(19)–C(20)–C(21)	121(1)	C(20)–C(21)–C(22)	121(1)
C(21)–C(22)–C(23)	120(1)	C(22)–C(23)–C(24)	119.9(9)
C(10)–C(24)–C(19)	120.7(7)	C(10)–C(24)–C(23)	120.2(7)
C(19)–C(24)–C(23)	119.0(7)	Cent–Mn–C(1) ^b	121.3
Cent–Mn–C(2) ^b	122.1	Cent–Mn–C(9) ^b	119.8
Cent–Mn–C(10) ^b	124.9		

^a Definition der besten Ebenen: Ebene A [C(3...7)], Ebene B [C(11...16)], Ebene C [C(19...24)]. Interplanarwinkel: A/B 97.5°; A/C 28.9°; B/C 124.8°. ^b Cent = Zentrum des π -gebundenen Fünfring-Liganden C(3)...C(7).

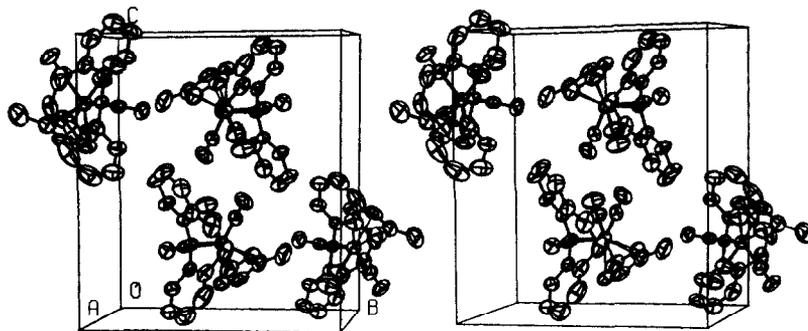


Fig. 4. Stereobild einer Elementarzelle des Ketten-Komplexes **7b**.

widerspruchsfrei erklärt und auch verständlich macht, weshalb dieses Phänomen ausschliesslich beim methylsubstituierten Derivat **7b** auftritt. Die Röntgenstrukturanalyse ordnet demnach der Komplexform mit CO-Banden bei 2000, 1954 und 1744 cm^{-1} [KBr] die "exo"-Position des Ketten-Liganden zu, während das zweite, bei Tieftemperaturkristallisation erhältliche Isomer "endo"-Position des carbocyclischen Ketten-Systems aufweisen sollte ($\nu(\text{CO})$ 1992, 1923 und 1757 cm^{-1} [KBr]; Tab. 4).

Schlussfolgerung

Die vorliegende Arbeit zeigt die Eignung des Diazoalkan-Verfahrens zur Komplexstabilisierung carbocyclischer Carbene. Die schrittweise, sterisch erzwungene Einebnung der Phenyl-Substituenten bei der Verhenkelung von Diphenylcarben-Liganden zieht nach Beurteilung der Infrarot-Daten sowie der Mangan-Carben-Abstände keine für die Stabilität der Komplexe entscheidende Veränderung der Bindungsverhältnisse nach sich, obwohl die geringfügige Verbesserung des π -Akzeptor/ σ -Donor-Verhältnisses noch signifikant ist. Durch Druckcarbonylierung kann die Bildung der carbonylreicheren η^2 -Ketten-Derivate bewerkstelligt werden, die mit zunehmender Reaktionstemperatur ihrerseits eine Ablösung der erzielten Ligandensysteme vom Komplexrumpf erleiden.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitstechnik vgl. Lit. 38. Schmelzpunkte: BÜCHI SMP-20 (abgeschmolzene Kapillaren; Aufheizgeschwindigkeit 5°C min^{-1}). Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan wurde durch Hochdruckcarbonylierung von sublimiertem Bis(cyclopentadienyl)mangan dargestellt [38,39] [92.5 g (0.5 mol) $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$; 1 l-Rotierautoklav; 250 bar CO/H_2 (Anfangsdruck); Betriebstemperatur $105 \pm 5^\circ\text{C}$ (Gasraum); Reaktionsdauer 20 h; Ausb. 78.5–86.7 g (77–85%) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$]. Tricarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)mangan war ein Handelsprodukt der Fa. Pressure Chemical Co. [40] und wurde vor Verwendung vakuumdestilliert. Die Carben-Komplexe **4a** und **4b** wurden nach Lit. 6,38 dargestellt. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der Universität Regensburg sowie in den Analytischen Laboratorien, vorm. A. Bernhardt, 5270 Gummersbach/Elbach, ausgeführt.

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,b]cyclohepten-5-yliden)-mangan (**4b**) und *Dicarbonyl*(η^5 -methylcyclopentadienyl)(10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yliden)mangan (**5b**)

Eine Lösung von 2.04 g bzw. 2.18 g (10 mmol) (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₃ bzw. (η^5 -CH₃C₅H₄)Mn(CO)₃ in 230 ml Tetrahydrofuran wird unter kräftigem magnetischem Rühren in einer wassergekühlten Pyrex-Tauchlampenapparatur [43] bis zum Ende der Gasentwicklung mit einem 150 Watt-Quecksilber-Hochdruckbrenner [42] bestrahlt (ca. 4 h). Die karminrote Lösung des Zwischenkomplexes (η^5 -C₅H₄R)Mn(CO)₂(THF) (R = H, **1**; R = CH₃, **2**) versetzt man mit 2.20 g (10 mmol) 5-Diazo-10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (Diazosuberon, **3b** [41]) und ca. 15 g feinem Cu-Pulver und lässt 20 h bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktionslösung engt man im Wasserstrahlvakuum auf ca. 10 ml ein, setzt unter Rühren etwa 20 g Kieselgel (Akt. I [44]) zu und trocknet das Gemisch anschliessend 3 h im Hochvakuum bei Raumtemperatur. Die Rohprodukte werden durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Akt. II-III; 80 × 1.2 cm; ~ 15°C) aufgearbeitet. Dabei eluiert man zuerst mit n-Pentan geringe Mengen von unverbrauchtem (η^5 -C₅H₄R)Mn(CO)₃ (R = H bzw. CH₃). Mit n-Pentan/Benzol (1/1) entwickeln sich die Carben-Komplexe **4b** bzw. **5b** als tiefgrüne Zonen, die im Wasserstrahlvakuum eingengt werden. Die meist öligen Rückstände werden nach nochmaliger Chromatographie unter denselben Bedingungen aus n-Pentan/Diethylether (10/1) bei -35/-80°C umkristallisiert.

4b: Braune, luftstabile Nadeln oder Rauten mit grünem Metallglanz. Fp. 108°C. In allen gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich (grüne Lösungen, in konzentrierter Form dunkelbraun). Ausb. 2.65 g (72%, bez. auf (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₃). Gef.: C, 71.71; H, 4.65; Mn, 14.76; O, 8.51. Mol.-Masse 368 (massenspektrometrisch, EI-Spektren); 368 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform). C₂₂H₁₇MnO₂ (368.3) ber.: C, 71.74; H, 4.65; Mn, 14.92; O, 8.69%.

5b: Tiefgrüne Nadeln. Fp. 63–64°C. In allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Ausb. 2.48 g (65%, bez. auf (η^5 -C₅H₄-CH₃)Mn(CO)₃). Gef.: C, 72.32; H, 5.07; Mn, 14.15; O, 8.25. C₂₃H₁₉MnO₂ (382.3) ber.: C, 72.25; H, 5.01; Mn, 14.37; O, 8.37%. Mol.-Masse 382 (massenspektrometrisch, EI-Spektren); 371 (dampfdruckosmometrisch in CHCl₃).

(5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yliden)(dicarbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl)mangan (**4c**) und *(5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yliden)dicarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)mangan* (**5c**)

Eine Lösung von 2.04 bzw. 2.18 g (10 mmol) (η^5 -C₅H₄R)Mn(CO)₃ (R = H bzw. CH₃) in 230 ml Tetrahydrofuran wird unter kräftigem magnetischem Rühren in einer Pyrex-Tauchlampenapparatur [43] bei ca. +15°C bis zum Ende der Gasabspaltung mit einem 150 Watt-Quecksilber-Hochdruckbrenner [42] bestrahlt (ca. 4 h). Die karminrote Lösung des Zwischenkomplexes **1** bzw. **2** versetzt man mit 800 mg (3.67 mmol) 5-Diazo-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten (**3c**; [45]) und ca. 15 mg feinem Cu-Pulver und lässt 2 h bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktionslösung engt man im Wasserstrahlvakuum auf ca. 10 ml ein, setzt unter Rühren etwa 20 g Kieselgel (Akt. I [44]) zu und trocknet das Gemisch 3 h im Hochvakuum bei Raumtemperatur. Bei der anschliessenden säulenchromatographischen Aufarbeitung des Rohprodukts an Kieselgel (Akt. I; 80 × 1.2 cm; ~ 15°C) werden mit n-Pentan/Benzol (10/1) die unverbrauchten Startkomplexe (η^5 -C₅H₄R)Mn(CO)₃ (R = H bzw. CH₃) als zuerst

eluibare, gelbe Zonen von den mit n-Pentan/Benzol (1/1) wandernden, tiefgrünen Zonen der Carbenkomplexe **4c** bzw. **5c** abgetrennt. Nochmalige Chromatographie von **4c** bzw. **5c** an Kieselgel (Akt. I; 80×1.2 cm) mit n-Pentan/Benzol (2/1) ergibt analysenreine Produkte. **4c** fällt durch Anreiben des nach dem Einengen des Eluats im Wasserstrahlvakuum anfallenden tiefgrünen Öls mit n-Pentan mikrokristallin an und kann aus n-Pentan/Diethylether (ca. 1/2; $-35/-80^\circ\text{C}$) umkristallisiert werden. **5c** ist ein schlecht kristallisierendes Öl. Beide Verbindungen werden ca. 5 h im Hochvakuum von anhaftenden Lösungsmittelresten befreit.

4c: Braune Nadeln oder Rauten mit grünem Oberflächenglanz. Fp. $134-135^\circ\text{C}$. Mässig löslich in n-Pentan, sehr gut löslich in allen anderen gebräuchlichen organischen Solventien (z.B. Diethylether, Benzol, Methylenchlorid). Die Lösungen sind grün. Luftstabil im kristallinen Zustand, merklich oxidationsempfindlich in Lösung. Ausb. 1.10 g (82%, bez. auf umgesetztes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$). Gef.: C, 72.13; H, 3.88; Mn, 15.08. $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{MnO}_2$ (366.3) ber.: C, 72.14; H, 4.13; Mn, 15.00%. Mol.-Masse 366 (massenspektrometrisch, EI-Spektren); 372 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform).

5c: Tiefgrünes, schwach luftempfindliches Öl. Sehr gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösemitteln. Ausb. 1.18 g (84%, bez. auf umgesetztes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_3$). Gef.: C, 72.42; H, 4.37; Mn, 14.10. $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{MnO}_2$ (380.3) ber.: C, 72.64; H, 4.51; Mn, 14.44%. Mol.-Masse 380 (massenspektrometrisch, EI-Spektren); 384 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform).

*[μ -{1,4-Bis(benzyliden)benzol}]bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan] (**4d**)*

In einer Tauchlampenapparatur mit Innen- und Aussenkühlung wird eine Lösung von 1.02 g (5.00 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ in 230 ml Tetrahydrofuran unter magnetischem Rühren mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (150 W) bei 15°C bestrahlt. Nach Beendigung der Gasentwicklung (Umsatz ca. 80%) setzt man der karminroten Lösung des durch Photolyse entstandenen Solvens-Komplexes **1** portionsweise insgesamt 620 mg (2.0 mmol) des kristallinen Bis(diazo)alkans **3d** [46] zu. Hierauf kommt eine mässige N_2 -Entwicklung in Gang, die nach etwa 10 h beendet und mit einer Farbänderung der Reaktionsmischung nach braunrot verbunden ist. Anschliessend wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgedampft. Der ölige, schwarzbraune Rückstand wird als Suspension in n-Hexan auf eine mit Florisil/n-Hexan [47] beschickte Chromatographiersäule aufgetragen (l 60, \varnothing 1.8 cm; $\sim 15^\circ\text{C}$). Bei der Chromatographie wird zunächst mit n-Hexan unumgesetztes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ als hellgelbe Zone eluiert (350 mg, 34%). Mit Benzol als Laufmittel folgt der Dicarben-Komplex **4d** in einer intensiv orangeroten Zone. Nach dem Einengen des Eluats im Wasserstrahlvakuum wird der ölige, rote Rückstand mit wenig eiskaltem n-Hexan gewaschen. Das dabei in eine mikrokristalline Form übergehende Rohprodukt wird aus Methylenchlorid/Diethylether (1/3) umkristallisiert und dabei analysenrein als schwarze, metallisch glänzende Blättchen erhalten. **4d** ist im festen Zustand luftbeständig. Ausb. 510 mg (52% bez. auf umgesetztes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$). Die in den gebräuchlichen organischen Solventien gut lösliche Verbindung zersetzt sich bei 156°C unter Gasentwicklung. Gef.: C, 67.17; H, 4.06; Mn, 18.29; O, 10.28. $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (606.44) ber.: C, 67.34; H, 3.96; Mn, 18.14; O, 10.55%. Molmasse 606 (massenspektrometrisch, FD-Spektrum; aus Toluol); 621 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform).

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-eten)-mangan (6b) und Dicarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)(10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-eten)mangan (7b)

In einem 100 ml-Rotationsautoklaven mit Glaseinsatz lässt man auf eine Lösung von 1.11 g **4b** bzw. 1.15 g **5b** (3 mmol) in 30 ml Tetrahydrofuran 500 bar CO (Anfangsdruck) bei $50 \pm 5^\circ\text{C}$ bzw. $45 \pm 5^\circ\text{C}$ (Manteltemperatur) 2 d einwirken. Die grünen Reaktionslösungen werden im Wasserstrahlvakuum eingedampft und durch Säulenchromatographie an SiO_2 (Akt. I; 50×2.4 cm; $+15^\circ\text{C}$) aufgearbeitet. Dabei eluiert man mit Benzol zuerst eine grüne Zone, die ein Gemisch aus ca. 30% der eingesetzten Mangan-Carben-Komplexe **4b** bzw. **5b** und ca. 70% der Stammcarbonyle ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R}$) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ enthält. Ebenfalls mit Benzol erhält man die leuchtend gelbe Zone der Keten-Komplexe **6b** bzw. **7b**, die nach Umkristallisation aus Diethylether/n-Pentan (1/1) bei -35°C und Trocknen im Hochvakuum analysenrein sind. Mit Diethylether eluiert man schliesslich in beiden Fällen eine orangerote, konzentrierte Zone, die ein Carbonylierungsprodukt **8** des vom Metall abgelösten Carben-Liganden enthält. Es fällt bei der Umkristallisation aus Methylenchlorid/Diethylether (1/3) in orangeroten Rauten analysenrein an.

6b: Ausb. 310 mg (26%). Tiefgelbe, luftstabile Nadeln. Ab 129°C schwache Dunkelfärbung; Zers. $131\text{--}132^\circ\text{C}$ unter Braunfärbung; bis 200°C kein definierter Schmp. Löslich mit gelber Farbe in Acetonitril, Aceton, THF, Methylenchlorid, Diethylether; fast unlöslich in n-Pentan. Gef.: C, 69.47; H, 4.75; Mn, 13.41; O, 12.20. $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{MnO}_3$ (396.3) ber.: C, 69.70; H, 4.32; Mn, 13.86; O, 12.11%. Molmasse 397 (dampfdruckosmetrisch in Chloroform). 396 (massenspektrometrisch, EI-Spektren).

7b: Ausb. 315 mg (26%). Leuchtend gelbe Nadeln und Prismen, luftstabil. Fp. 128°C (ohne Zers.). Mit gelber Farbe sehr gut löslich in Acetonitril, Aceton, THF und Methylenchlorid; wenig löslich in n-Pentan. Gef.: C, 70.21; H, 4.59; Mn, 13.31; O, 11.90. $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{MnO}_3$ (410.4) ber.: C, 70.25; H, 4.67; Mn, 13.39; O, 11.70%. Molmasse 407 (dampfdruckosmetrisch in Chloroform); 410 (massenspektrometrisch, EI-Spektren).

8: Ausb. 580 mg (41%). Leuchtend orangerote Rauten. Fp. $188\text{--}188.5^\circ\text{C}$. Im festen Zustand und in Lösung vollkommen luft- und feuchtigkeitsstabil. Mit orangeroter Farbe leicht löslich in Aceton, Acetonitril, THF, Methanol und Methylenchlorid; unlöslich in n-Pentan. Gef.: C, 83.92; H, 4.78; O, 11.35. $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (468.6) ber.: C, 84.58; H, 5.16; O, 10.26%. Molmasse 461 (dampfdruckosmetrisch in Chloroform); 468 (FD-Massenspektrum; aus Aceton). IR ($\nu(\text{CO})$ in cm^{-1}): 1764st, 1714sst [KBr]; 1764st (1751, ^{13}CO), 1714sst (1702, ^{13}CO) [KBr; Probe zu $22 \pm 5\%$ ^{13}CO -markiert (MS)].

Röntgenstrukturanalyse des η^2 -Keten-Komplexes 7b

Ein aus Methylenchlorid/Diethylether gewonnener Einkristall wurde in N_2 -Atmosphäre in eine dünnwandige Glaskapillare eingeschmolzen. Die endgültigen Zellparameter (Tab. 5) wurden durch Verfeinerung der $[(\sin \theta)/\lambda]^2$ -Werte von 15 Reflexen ($\theta > 18^\circ$) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Die Raumgruppe wurde aus den systematischen Auslöschungen ($0k0$ für $k = 2n + 1$; $h0l$ für $h + l = 2n + 1$) zu $P2_1/n$ ermittelt. Die Aufnahme des Datensatzes erfolgte mit einem Enraf-Nonius CAD 4-Diffraktometer unter Anwendung der θ - 2θ -scan-Technik [48] (Tab. 5). Die Intensitäten wurden gegen Lorentz- und Polarisierungseffekte

korrigiert, eine Absorptionskorrektur wurde jedoch nicht vorgenommen (μ 7.52 cm^{-1}). Die Strukturbestimmung erfolgte mithilfe des SHELX-Computerprogramms [49]. Die Position des Metallatoms wurde durch Patterson-Synthese ermittelt, während die Lagen der übrigen Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome durch Fourier-Synthese erhalten wurden. Die Verfeinerung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) unter Verwendung der isotropen thermischen Parameter konvergierte zum Übereinstimmungsfaktor $R = 0.133$ ($R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$). Die Wasserstoffatome des Methylcyclopentadienyl- sowie des Keten-Liganden wurden in errechneten Positionen in 108 pm Abstand von den zugehörigen Kohlenstoffatomen fixiert und mit einem gemeinsamen U -Wert festgehalten (U 0.08 \AA^2). Die Wasserstoffatome des Methyl-Substituenten konnten bei der Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert werden. Die Strukturverfeinerung (ohne H-Atome) führte mit den anisotropen Temperaturfaktoren zu den Übereinstimmungsfaktoren $R = 0.057$ bzw. $R_w = 0.062$. Eine endgültige Differenz-Fourier-Analyse zeigte keine Elektronendichten > 0.3 \AA^{-3} . Das Gewichtungsschema basierte auf der Einheitsgewichtung; keine systematische Variation von $w(|F_o| - |F_c|)$ vs. $|F_o|$ oder $(\sin \theta) / \lambda$ wurde beobachtet. Die Atomparameter sowie die thermischen Schwingungsparameter sind in Tab. 8 aufgelistet.

Röntgenstrukturanalyse des Carben-Komplexes 4b

Ein Kristall von 4b wurde in der üblichen Weise auf einem Goniometerkopf befestigt; er war kleiner als die optimale Kristalldicke. Die Bestimmung der Gitterkonstanten (Tab. 5) erfolgte über eine Gittermatrix, berechnet aus den Einstellwinkeln von 25 diffraktometrisch zentrierten Reflexen (Syntex R3; monochromatisierte Mo-K_α -Strahlung), die der Reflexintensitäten durch θ - 2θ -Abtastung. Nur die Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$ wurden für die Rechnung herangezogen und mit Gewichtungsfaktoren $w = 1/\sigma^2(F)$ versehen. Die Strukturlösung erfolgte unter der üblichen Anwendung des SHELXTL-Rechenprogramms und ist für vorliegende Kristallstruktur anderenorts detailliert beschrieben [50]. Der R_w -Wert (Tab. 5) ist definiert zu $\Sigma |F_c - F_o| \sqrt{\text{wght}} / \Sigma F_o \sqrt{\text{wght}}$ mit $\text{wght} = 1/\sigma^2(F)$. Die anisotrope Verfeinerung in 10 Zyklen ergab $R = 0.075$. Die Atomparameter sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Dank

Für stets grosszügig gewährte Unterstützung unserer Arbeiten durch Sach- und Personalmittel danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst Aktiengesellschaft, der BASF AG, der VARTA AG, den Chemischen Werken Hüls AG und der Firma Messer-Griesheim. Diese Arbeit wurde auch von der National Science Foundation gefördert.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, J. Hubbard, I. Bernal, J.D. Korp, B.L. Haymore und G.L. Hillhouse, *Inorg. Chem.*, in Vorbereitung.
- 2 Übersichtsartikel: (a) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 800; (b) W.A. Herrmann, *Advan. Organomet. Chem.*, 20 (1982) 159; (c) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 319; (d) J. Holton, M.F. Lappert, R. Pearce und P.I.W. Yarrow, *Chem. Rev.*, 83 (1983) 135; (e) W.A. Herrmann in B.L. Shapiro (Hrsgb.), *Organometallic Compounds*, Bd. 1, S. 383-405, Texas A & M University Press, College Station (U.S.A.) 1983.

- 3 (a) W.A. Herrmann, J. Plank, M.L. Ziegler und K. Weidenhammer, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 817; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 777; (b) W.A. Herrmann, K. Weidenhammer und M.L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 460 (1980) 200.
- 4 (a) W.A. Herrmann und J. Plank, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 525; (b) W.A. Herrmann, in A. Müller und E. Diemann (Hrsgb.), *Transition Metal Chemistry*, S. 127ff., Verlag Chemie, Weinheim 1981.
- 5 W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 599.
- 6 W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 486.
- 7 N.T. Allison, Y. Kawada und W.M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5224.
- 8 P.E. Riley, R.E. Davis, N.T. Allison und W.M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2458.
- 9 P.E. Riley, R.E. Davis, N.T. Allison und W.M. Jones, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 1321.
- 10 (a) K. Öfele, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 950; (b) K. Öfele, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 936; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 916; (c) G. Huttner, S. Schelle und O.S. Mills, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 515; (d) C.W. Rees und E. von Angerer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 420; (e) R. Weiss und C. Priesner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 457; (f) A. Sanders, L. Cohen, W.P. Giering, D. Kennedy und C.V. Mogatti, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5430.
- 11 Neuere Übersichtsartikel: (a) E.O. Fischer, *Advan. Organometal. Chem.*, 14 (1976) 1 (Nobel-Vortrag); (b) F.J. Brown, *Prog. Inorg. Chem.*, 27 (1980) 1; (c) C.P. Casey, in M. Jones Jr. und R.A. Moss (Hrsgb.), *Reactive Intermediates*, Bd. 2, S. 135ff; Wiley, New York 1981.
- 12 E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 444; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 1036–1049.
- 13 D.H. Berry, J.E. Bercaw, A.J. Jicitano und K.B. Mertes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4712.
- 14 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 15 E.O. Fischer, E.W. Meinecke und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1140.
- 16 E.O. Fischer, W. Kleine, W. Schambeck und U. Schubert, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 1575.
- 17 E.O. Fischer, J. Chen und U. Schubert, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1284.
- 18 P. Friedrich, G. Besl, E.O. Fischer und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) C68.
- 19 S. Fontana, U. Schubert und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 146 (1978) 200.
- 20 E.O. Fischer, J. Chen und K. Scherzer, *J. Organomet. Chem.*, 253 (1983) 231.
- 21 Strukturchemisch verwandte Phosphorylidcarben-Komplexe: W. Malisch, H. Blau und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 1065; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 1020.
- 22 W.A. Herrmann, J. Plank, J. Hubbard, G.W. Kriechbaum, W. Kalcher, B. Koumbouris, G. Ihl, A. Schäfer, M.L. Ziegler, H. Pfisterer, C. Pahl, J.L. Atwood und R.D. Rogers, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1392.
- 23 C.P. Casey, T.J. Burkhardt, C.A. Bunnell und J.C. Calabrese, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2127.
- 24 E.O. Fischer, R.L. Clough, G. Besl und F.R. Kreissl, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 584; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 543.
- 25 W. Strohmeier, J.F. Guttenberger und H. Hellmann, *Z. Naturforsch. B*, 19 (1964) 353.
- 26 M. Herberhold und Ch. Jablonski, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 778.
- 27 W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, M.L. Ziegler und P. Wülknitz, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 276.
- 28 Übersichtsartikel: W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 117.
- 29 W.A. Herrmann, J. Plank, M.L. Ziegler und K. Weidenhammer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3133.
- 30 R.H. Grubbs und A. Miyashita, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 1255.
- 31 (a) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 345; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 335; (b) A.D. Redhouse und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 615.
- 32 N.M. Kostić und R.F. Fenske, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3879.
- 33 B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und D.L. Lichtenberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 585.
- 34 Vgl. die detaillierte Strukturdiskussion bei U. Schubert, *Organometallics*, 1 (1982) 1085.
- 35 Zusammenfassung: H. Brunner, *Advan. Organometal. Chem.*, 18 (1980) 151.
- 36 Ketene können auch über die CO-Gruppierung an Metalle gebunden sein, vgl. D.A. Straus und R.H. Grubbs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5499 und die dort zitierte Literatur.
- 37 H. Dreizler, *Z. Naturforsch. A*, 27 (1972) 597.
- 38 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, *Metallorganische Komplexverbindungen*, in G.

- Brauer (Hrsgb.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., 3. Band, S. 1799ff., Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- 39 E.O. Fischer und R. Jira, *Z. Naturforsch. B*, 9 (1954) 618.
 - 40 Pressure Chemical Co., 25 Smallman Street, Pittsburgh/Pa. 15201 (U.S.A.).
 - 41 J. Moritani, S.J. Murahashi, K. Yoshinaga und H. Ashitaka, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 40 (1967) 1506.
 - 42 Fabrikat der Fa. Original Hanau Quarzlampen-Gesellschaft mbH, Hanau.
 - 43 Vgl. W.A. Herrmann und I. Schweizer, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 911.
 - 44 Kieselgel 60 (0.063–0.200 mm; Merck 7734). Die Aktivitätsstufe I wird durch 15 h Ausheizen des handelsüblichen Präparats bei ca. 150°C im Hochvakuum erreicht.
 - 45 S.J. Murahashi, J. Moritani und M. Nishino, *Tetrahedron*, 27 (1971) 5131.
 - 46 R.W. Murray und A.M. Trozzolo, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 3109.
 - 47 Florisil 100–200 mesh ASTM (Merck 12999).
 - 48 J. Holton, M.F. Lappert, D.G.H. Ballard, R. Pearce, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 46.
 - 49 SHELX, A System of Computer Programs for X-Ray-Structure Determination by G.M. Sheldrick, 1976.
 - 50 H. Pfisterer, Dissertation, Universität Heidelberg 1984.