

Journal of Organometallic Chemistry, 378 (1989) 211–225
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20174

Reaktionen von Propionaldehydacetalen mit Dicarboxylcyclopentadienylmangan-Fragmenten

Christiane Löwe,

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, 7750 Konstanz (B.R.D.)

Hans-Ulrich Hund und Heinz Berke *

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, 8057 Zürich (CH)

(Eingegangen den 16. Juni 1989)

Abstract

Reactions of a dicarbonylcyclopentadienylethermanganese complex (**1**) with propiolic aldehyde acetals (**2**) yield the mononuclear dicarbonylcyclopentadienyl- η^2 -(propiolic aldehyde acetal)manganese compounds $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{OR})_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, **3a**; $\text{R} = \text{Et}$, **3b**; $(\text{OR})_2 = \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, **3c**). In addition dinuclear bis(dicarbonylcyclopentadienyl)dialkoxymethylvinylidene complexes $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2 = \text{C} = \text{C}(\text{H})\text{CH}(\text{OR})_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, **5a**; $\text{R} = \text{Et}$, **5b** and $(\text{OR})_2 = \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, **5c**) and a bis(dicarbonylcyclopentadienylmanganese)-2-carbaldehydevinylidene species (**5d**) have been isolated. These dinuclear compounds were also obtained via dicarbonylcyclopentadienyl(dialkoxymethylvinylidene)manganese derivatives $\text{CpMn}(\text{CO})_2 = \text{C} = \text{C}(\text{H})\text{CH}(\text{OR})_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, **4a**; $\text{R} = \text{Et}$, **4b**; $(\text{OR})_2 = \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, **4c**), which were synthesized by an independent route. **3c**, **5c** and **5d** were characterized by X-ray analyses diffraction studies.

Zusammenfassung

Reaktionen des Dicarboxylcyclopentadienylethermangan-Komplexes (**1**) mit Propionaldehyddialkoxyacetalen (**2**) führen zu den mononuklearen Dicarboxylcyclopentadienyl- η^2 -(propargylaldehyddialkoxyacetal)mangan-Verbindungen $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{OR})_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, **3a**; $\text{R} = \text{Et}$, **3b**; $(\text{OR})_2 = \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, **3c**). Als weitere Reaktionsprodukte können die dinuklearen Bis(dicarboxylcyclopentadienyl)dialkoxyethylvinyliden-Komplexe $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2 = \text{C} = \text{C}(\text{H})\text{CH}(\text{OR})_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, **5a**; $\text{R} = \text{Et}$, **5b** und $(\text{OR})_2 = \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, **5c**) sowie eine Bis(dicarboxylcyclopentadienylmangan)-2-carbaldehydevinyliden-Spezies (**5d**) isoliert werden. Diese zweikernigen Verbindungen werden über die unabhängig synthetisierbaren Dicarboxylcyclopentadienyl(dialkoxyethylvinyliden)-mangan-Derivate $\text{CpMn}(\text{CO})_2 = \text{C} = \text{C}$ -

(H)CH(OR)₂ (R = Me, **4a**; R = Et, **4b**; (OR)₂=O(CH₂)₃O, **4c**) gebildet. **3c**, **5c** und **5d** wurden durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

Einleitung

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zu C₃-Synthesebausteinen an metallorganischen Fragmenten haben wir die Komplexchemie von Propiolaldehyd-Derivaten näher erforscht. Das Ligandverhalten insbesondere die strukturellen Gesichtspunkte von Acetylenen an CpMn(CO)₂-Fragmenten ist durch eine Reihe von Untersuchungen [1] gut charakterisiert, während die reaktiven Aspekte bisher weniger betrachtet wurden [2,3].

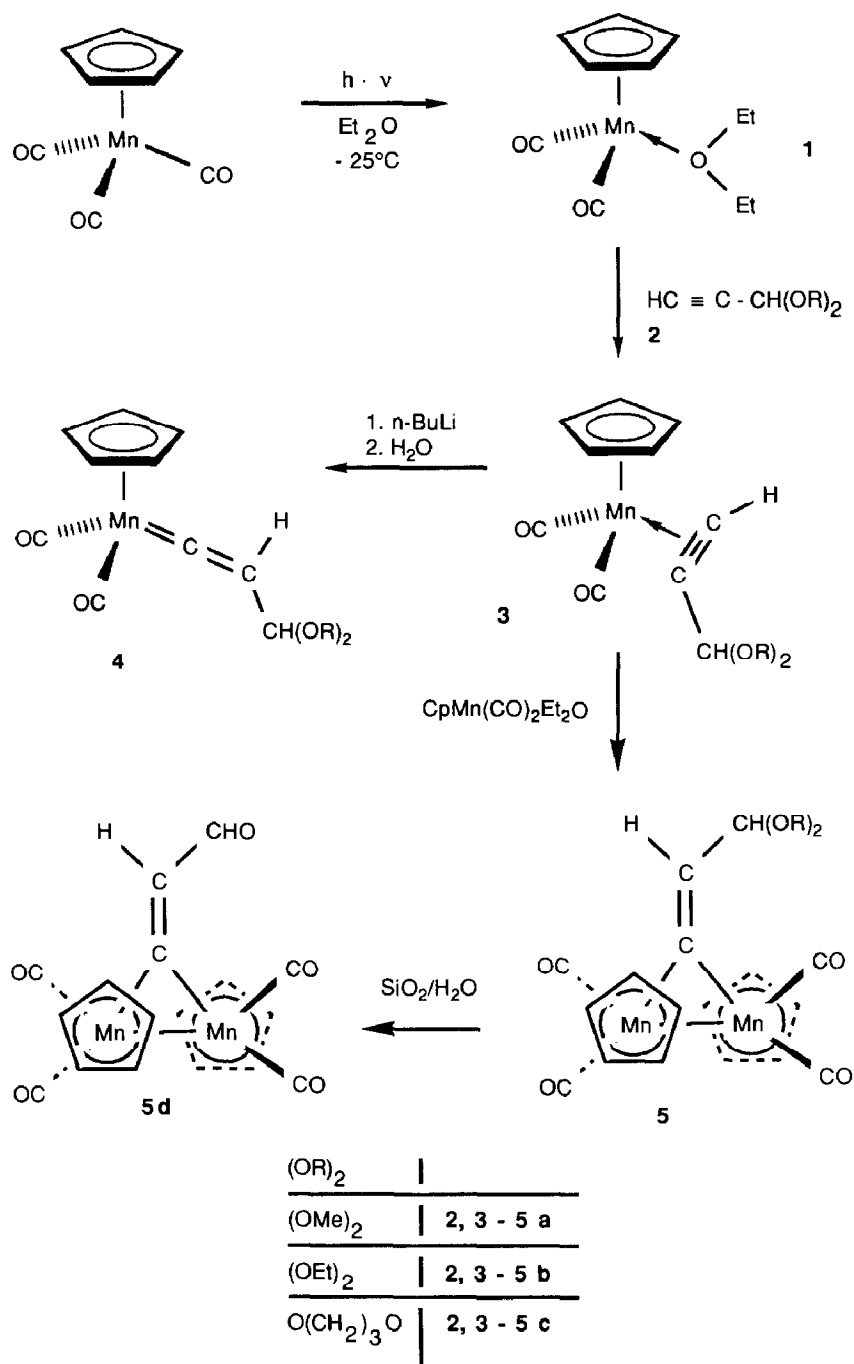
Resultate und Diskussion

Die Umsetzung von photochemisch erzeugtem Dicarboxylcyclopentadienylethermangan mit den Propiolaldehyddialkoxyacetalen **2** führt nach Schema 1 primär zu den Acetylen-substitutionsprodukten **3**.

Der Aufbau dieser gelben bis orangen Verbindungen lässt sich eindeutig aus den spektroskopischen Daten ableiten. Von **3c** wurde darüberhinaus eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die IR-Spektren von **3a–c** sind im Bereich von 2000–1800 cm⁻¹ durch drei Banden charakterisiert, wobei zwei den zu erwartenden $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungen und die langwelligste jeweils der $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung zugeordnet werden (vgl. Tab. 1).

Auch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren stehen im Einklang mit dem nach Schema 1 gegebenen Strukturvorschlag. Die durch eine schwache ⁴J-Kopplung aufgespaltenen Resonanzen der acetylenischen Protonen von **3** findet man erwartungsgemäß zwischen 4.7 und 5 ppm, klar unterscheidbar von dem Absorptionsbereich um 6 ppm der Vinylidenwasserstoffatome in den isomeren Komplexen **4a–c**. Die Koordination der Acetyleneinheit an das Manganzentrum geht im ¹³C-NMR-Spektrum nicht nur aus einer starken Verschiebung der metallgebundenen Kohlenstoffatome relativ zum freien Liganden hervor, sondern lässt sich auch aus einer Entschirmung der jeweiligen Methinkohlenstoffatome ableiten (vgl. Tab. 2).

Im Reaktionsgemisch nach Schema 1 lagern sich die Verbindungen **3** offensichtlich spontan in die Vinylidenkomplexe **4** um, wobei diese unter den gegebenen Reaktionsbedingungen in Gegenwart von CpMn(CO)₂ Et₂O-Komplex zu den roten dinuklearen Vinyliden-verbrückten Verbindungen **5** abreagieren. Der Reaktionschnitt von **3** nach **4** wurde bereits an einer ganzen Reihe von terminalen Acetylenverbindungen mit CpMn(CO)₂-Fragmenten beobachtet [3–5], und sollte nach quantenmechanischen Berechnungen kinetisch behindert [6], aber thermodynamisch stark bevorzugt sein [7,6]. Die Darstellung der Vinylidenkomplexe **4a–c** aus den Verbindungen **3a–c** gelang auch unabhängig durch sukzessive Deprotonierung und Protonierung mit Butyllithium bzw. Wasser. **4a–c** wurden als rote kristalline Verbindungen isoliert. Sie sind IR-spektroskopisch durch zwei im Vergleich zu den Verbindungen **3** kurzweilig verschobenen $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden charakterisiert. Ausserdem findet man eine typische (C=C) Absorption um 1650 cm⁻¹.



Schema 1

Strukturbestimmungen der Verbindungen 3c, 5c, 5d [8]

Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturuntersuchung wurden von 3c und 5c durch langsames Abkühlen von Lösungen in Pentan bzw. für 5d CH_2Cl_2 /Pentan (1/1) auf $-80^\circ C$ erhalten. 5d kristallisiert als Methylenchloridsolvat der Zusam-

Tabelle 1

IR-, ¹H-NMR-Daten der Verbindungen 3-5

| Verbindung | IR (cm ⁻¹) ν(CO), ν(CC) (Intensität) n-Hexan | ¹ H-NMR δ (ppm) Multiplizität J(H-H) (Hz), Lösungsmittel (Gruppierung) |
|------------|---|---|
| 3a | 1982st 1919st 1858st | 5.40br(HC) 5.05br(HC≡C) 4.51s(Cp) 3.13s(CH ₃) Benzol- <i>d</i> ₆ |
| 3b | 1983st 1920st 1866s | 5.73d(1)(HC) 4.94d(1)(HC≡C) 4.65s Cp 3.63d,9(1,7)(CH ₂ CH ₃) 1.28t(7)(CH ₂ CH ₃) CDCl ₃ |
| 3c | 1983st 1920st 1864s | 5.70d(1)(HC) 4.75d(1)(HC≡C) 4.26s Cp 3.83-3.79m(CH ₂ CH ₂ CH ₂) 3.43-3.38m(CH ₂ CH ₂ CH ₂) 1.93-1.67m(CH ₂ CH ₂ CH ₂) Benzol- <i>d</i> ₆ |
| 4a | 2009st 1953st 1657m | 5.75d(6)C=CH 5.26d(6)CH 4.33s Cp 3.25s CH ₃ Benzol- <i>d</i> ₆ |
| 4b | 2010m 1954st 1666s | 6.52d(7)C=CH 5.61d(7)HC 4.90s Cp 4.12m CH ₂ CH ₃ 1.23(7)CH ₂ CH ₃ |
| 4c | 2007st 2052st 1662s | 6.08s C=CH 5.43s CH 4.33s Cp 3.80m CH ₂ CH ₂ CH 3.40m CH ₂ CH ₂ CH 1.76m CH ₂ CH ₂ CH ₂ Benzol- <i>d</i> ₆ |
| 5a | 2028s 2003m 1969st 1942st | 7.10d(7)C=CH 5.40d(7)HC 4.71s Cp 4.62s Cp 3.40s CH ₃ CDCl ₃ |

fortgesetzt

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| Verbindung | IR (cm ⁻¹) | ¹ H-NMR |
|------------|---|---|
| | $\nu(\text{CO}), \nu(\text{CC})$ (Intensität) n-Hexan | δ (ppm) Multiplizität $J(\text{H-H})$ (Hz), Lösungsmittel (Gruppierung) |
| 5b | 2022s | 7.15d(7)C=CH |
| | 1993m | 5.36d(7)CH |
| | 1661st | 4.73s Cp |
| | 1937st | 4.63s Cp |
| | 1932m | 4.22m CH ₂ CH ₃ |
| | 1605m | 3.95m CH ₂ CH ₃ CDCl ₃ |
| 5c | 1985s | 7.14d(7)CH=C |
| | 1957st | 5.37d(7)CH |
| | 1930st | 4.73s Cp |
| | 1606s | 4.64s Cp |
| | | 4.2–3.8m CH ₂ CH ₂ CH ₂ 1.46–1.36m CH ₂ CH ₂ CH ₂ CDCl ₃ |
| 5d | 2016m | 9.90d(7)CHO |
| | 1985m | 8.05d(7)CH=C |
| | 1953st | 4.03s Cp |
| | 1927st | 3.93s Cp |
| | 1889m | Benzol- <i>d</i> ₆ |

mensetzung C₁₇H₁₂O₅Mn · CH₂Cl₂. In den folgenden Diskussionen sowie im Fig. 2 wird ausschliesslich der metallorganische Komplex berücksichtigt.

Die Kristall- und Molekülstrukturen von **3c**, **5c** und **5d** konnten auf einem Syntex-P3-Diffraktometer [9] ermittelt werden. Die Kristallparameter und die Messbedingungen sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren von **3c**, **5c** und **5d** können jeweils den Tabellen 4, 6 und 7 entnommen werden.

Kristalle von **3c** wurden einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen, weil Cymantrenacetylen-Komplexe bislang nur selten strukturell charakterisiert wurden [1,10]. Die engere Koordination um das Manganzentrum von **3c** ist annähernd tetraedrisch, wobei der Cyclopentadienyl- und der Acetylenligand jeweils eine Position einnehmen. Die Bindungswinkel und -abstände des CpMn(CO)₂-Fragments findet man in guter Übereinstimmung mit den Parametern, die an

Tabelle 2

¹³C-({¹H})-NMR-Daten der Verbindung **3** in Aceton-*d*₆ (–30 °C)

| Verb. | CO | $\delta(\text{ppm})$ CH | Gruppierung Cp | H–C≡C | HC≡C | OR |
|-----------|--------|----------------------------|-------------------|-------|-------|---|
| 3a | 234.91 | 102.26 | 86.38 | 74.93 | 59.75 | 52.97 CH ₃ |
| 3b | 232.95 | 98.80 | 85.21 | 72.84 | 60.63 | 59.84 CH ₂ CH ₃ |
| | | | | | | 14.43 CH ₂ CH ₃ |
| 3c | 233.60 | 98.74 | 86.12 | 75.35 | 66.67 | 59.84 CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| | | | | | | 26.27 CH ₂ CH ₂ CH ₃ |

Tabelle 3

Mess-, Kristall- und Verfeinerungsdaten der Verbindungen **3c**, **5c** und **5d**

| | 3c | 5c | 5d |
|--|---|-----------------------------------|--|
| Formel | $C_{13}H_{13}O_4Mn$ | $C_{20}H_{18}O_{16}Mn$ | $[C_{17}H_{12}O_5Mn_2] \cdot CH_2Cl_2$ |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | triklin |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ | $P2_1/c$ | $P\bar{1}$ |
| a (Å) | 12.929(6) | 8.086(1) | 8.568(2) |
| b (Å) | 7.937(2) | 12.343(2) | 8.889(2) |
| c (Å) | 12.211(5) | 19.716(3) | 12.636(4) |
| α (°) | | | 88.15(2) |
| β (°) | 101.88(3) | 99.20(1) | 85.83(2) |
| δ (°) | | | 77.15(2) |
| V (Å ³) | 1226.5(9) | 1942.8(6) | 935.7(5) |
| Z | 4 | 4 | 2 |
| ρ (calc) (g cm ⁻³) | 1.56 | 1.59 | 1.74 |
| Temp. (°C) | -50 | -31 | -30 |
| Kristallab- messung (mm) | 0.2·0.3·0.2 | 0.25·0.25·0.15 | 0.3·0.3·0.2 |
| Strahlung | Mo- K_{α} , $\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator | | |
| Absorp. | | | |
| Koeff. (cm ⁻¹) | 10.4 | 12.8 | 16.1 |
| Scan-Geschwin- digkeit (° min ⁻¹) | $2.0 \leq \dot{\omega} \leq 20.0$ | $2.2 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$ | $2.0 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$ |
| 2 θ -Scan | | | |
| Bereich (°) | $4.0 \leq 2\theta \leq 50.0$ | $4.0 \leq 2\theta \leq 52.0$ | $4.0 \leq 2\theta \leq 52.0$ |
| Scan-Technik | ω -scan | ω -scan | ω -scan |
| $\Delta\omega$ (°) 1 | 1 | 1 | 1 |
| Gesammelte Reflexe | 2439 | 4265 | 3935 |
| Gesammelte Refl. m. $I > 1.5\sigma$ | 1982 | 3025 | 3288 |
| LS-Parameter | 163 | 253 | 244 |
| Lösung (SHELXTL) | Patterson | Patterson | Patterson |
| R_F | 0.033 | 0.0050 | 0.074 |
| R_{F^2} | 0.037 | 0.057 | 0.081 |

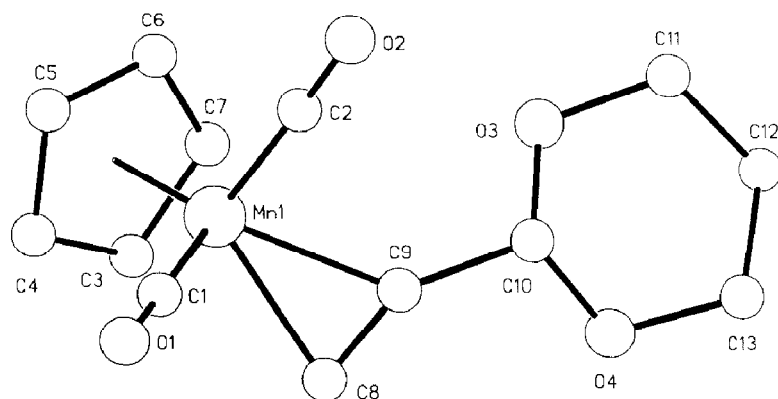
Fig. 1. Strukturmodell der Verbindung **3c**.

Tabelle 4

Lageparameter und Temperaturfaktoren (10^3 \AA^2) der Verbindung **3c**. Die Atomkennzeichnung folgt der Festlegung in Fig. 1

| Atom | x/a | y/b | z/c | U |
|------|-----------|-----------|-----------|---------|
| Mn1 | 0.1780(1) | 0.7088(1) | 0.7020(1) | 24(1) * |
| C1 | 0.1376(2) | 0.5319(3) | 0.6134(2) | 30(1) * |
| O1 | 0.1114(2) | 0.4151(3) | 0.5591(2) | 45(1) * |
| C2 | 0.2163(2) | 0.5619(4) | 0.8137(2) | 34(1) * |
| O2 | 0.2375(2) | 0.4679(3) | 0.8862(2) | 55(1) * |
| C3 | 0.1355(2) | 0.9650(3) | 0.6483(2) | 35(1) * |
| C4 | 0.0460(2) | 0.8600(4) | 0.6242(3) | 40(1) * |
| C5 | 0.0287(2) | 0.7939(4) | 0.7268(3) | 47(1) * |
| C6 | 0.1082(3) | 0.8584(4) | 0.8133(3) | 47(1) * |
| C7 | 0.1742(2) | 0.9633(4) | 0.7657(2) | 39(1) * |
| C8 | 0.3001(2) | 0.7397(3) | 0.6137(2) | 30(1) * |
| C9 | 0.3421(2) | 0.7261(3) | 0.7130(2) | 27(1) * |
| C10 | 0.4390(2) | 0.7070(3) | 0.8014(2) | 25(1) * |
| O3 | 0.4274(1) | 0.7910(3) | 0.8999(1) | 34(1) * |
| C11 | 0.5209(2) | 0.7647(2) | 0.9868(2) | 37(1) * |
| C12 | 0.6178(2) | 0.8233(3) | 0.9487(2) | 34(1) * |
| C13 | 0.6220(2) | 0.7422(2) | 0.8376(2) | 41(1) * |
| O4 | 0.5238(1) | 0.7715(3) | 0.7593(1) | 34(1) * |
| H6 | 0.1115 | 0.8389 | 0.8966 | 80 |

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Mn1 | 24(1) | 24(1) | 23(1) | 0(1) | 4(1) | 1(1) |
| C1 | 27(1) | 33(1) | 29(1) | 3(1) | 2(1) | 2(1) |
| O1 | 46(1) | 38(1) | 48(1) | -14(1) | 1(1) | -6(1) |
| C2 | 34(1) | 36(2) | 32(1) | -0(1) | 6(1) | -0(1) |
| O2 | 70(1) | 51(1) | 42(1) | 22(1) | 6(1) | 8(1) |
| C3 | 35(1) | 26(1) | 45(2) | 3(1) | 8(1) | 8(1) |
| C4 | 29(1) | 35(1) | 52(2) | -2(1) | -2(1) | 10(1) |
| C5 | 30(1) | 36(2) | 80(2) | 2(2) | 25(1) | 5(1) |
| C6 | 56(2) | 49(2) | 42(2) | -1(1) | 26(1) | 18(2) |
| C7 | 39(2) | 31(1) | 46(2) | -12(1) | 6(1) | 5(1) |
| C8 | 26(1) | 34(1) | 30(1) | 0(1) | 8(1) | 2(1) |
| C9 | 24(1) | 25(1) | 32(1) | -1(1) | 9(1) | 1(1) |
| C10 | 26(1) | 24(1) | 25(1) | -0(1) | 5(1) | 0(1) |
| O3 | 29(1) | 51(1) | 22(1) | -5(1) | 5(1) | 1(1) |
| C11 | 37(1) | 46(2) | 26(1) | 3(1) | -0(1) | -6(1) |
| C12 | 31(1) | 32(1) | 35(1) | 4(1) | -3(1) | -3(1) |
| C13 | 24(1) | 57(2) | 42(2) | 0(1) | 5(1) | 2(1) |
| O4 | 26(1) | 50(1) | 26(1) | 2(1) | 7(1) | -1(1) |

$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Systemen bisher bestimmt wurden [1]. Die Strukturmerkmale und die Orientierung (C_8C_9 parallel zum Cp-Ring vgl. Tab. 4) des Acetylsystems sind im Einklang mit den theoretischen Ableitungen [11]. Die Aufweitung des $\text{C}\equiv\text{C}$ -Abstandes und die Abwinkelung des acetylenischen Substituenten liegt im Vergleich zu freien Acetylenen in einem Grössenbereich, der für eine schwache bis mittlere π -Rückbindung vom Metall zum π -Akzeptor-Ligand erwartet wird [11] (siehe Tab. 4).

Einen interessanten Einblick in die Bindungsverhältnisse dinuklearer $\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_4\text{L}$ -Verbindungen (L = carbenoide(r) Ligand) gestatten die Strukturbestimmun-

Tabelle 5

Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) der Verbindung **3c** (Atomkennzeichnung vgl. Fig. 1) ^a

| | | | |
|--------|----------|------------|----------|
| Mn1–C1 | 1.784(3) | C1–Mn1–C2 | 87.1(1) |
| Mn1–C2 | 1.786(3) | C1–Mn1–C8 | 86.4(1) |
| Mn1–C3 | 2.172(3) | C2–Mn1–C8 | 110.4(1) |
| Mn1–C4 | 2.142(3) | C1–Mn1–C9 | 104.8(1) |
| Mn1–C5 | 2.124(3) | C2–Mn1–C9 | 82.9(1) |
| Mn1–C6 | 2.139(3) | C8–Mn1–C9 | 33.9(1) |
| Mn1–C7 | 2.168(3) | Mn1–C1–O1 | 177.9(2) |
| Mn1–C8 | 2.101(3) | Mn1–C2–O2 | 177.7(3) |
| Mn–C9 | 2.103(2) | Mn1–C8–C9 | 73.1(2) |
| C8–C9 | 1.227(3) | Mn1–C8–H8 | 132.2(2) |
| C8–H8 | 1.025(3) | C9–C8–H8 | 154.4(3) |
| C9–C10 | 1.484(3) | Mn1–C9–C8 | 73.0(2) |
| C10–O3 | 1.410(3) | Mn1–C9–C10 | 136.8(2) |
| C10–O4 | 1.400(3) | C8–C9–C10 | 149.8(3) |
| A–1Mn | 1.783 | Mn1–A–C1 | 125.6 |
| | | Mn1–A–C2 | 121.6 |
| | | Mn1–A–C8 | 117.6 |
| | | Mn1–A–C9 | 122.4 |

^a A = Schwerpunkt des Cp-Ringes.

gen von **5c** und **5d**. Der Aufbau dieser chemisch sehr verwandten Verbindungen entspricht dem zweier annähernd transoid verknüpfter CpMn(CO)₂-Einheiten, die durch die Vinylideneinheit überbrückend zusammengehalten werden (vgl. Fig. 2).

Man findet in **5c** und **5d** die beiden CpMn(CO)₂-Fragmente nicht exakt transoid angeordnet, sondern mit einem Verdrillungswinkel von 8.5 bzw. 5.3° bezüglich der jeweiligen Mn1Mn2-Achse.

Die CpMn(CO)₂-Fragmente sind als offensichtlich strukturbestimmende Elemente in beiden Molekülen beinahe deckungsgleich (vgl. Tab. 8, 9).

Die Vinylidenreste in **5c** und **5d** sind mit vergleichbaren Abständen an die Manganatome gebunden. Ebenso übereinstimmend sind die Bindungsabstände C₁₅C₁₆ (**5c**) bzw. C₁₅C₁₆ (**5d**) und der C=C_{vinyliden}-Abstand in einem Cp₂Mn₂(CO)₄=C=CH₂-Komplexe [5a]. Die "Vinylidenebene" jeweils C₁₇C₁₆H repräsentiert durch C₁₇C₁₆C₁₅ ist in **5c** und **5d** signifikant verdrillt gegenüber der jeweiligen Mn1Mn2C₁₅-Ebene (3.5 bzw. 6.3°), und ist Ausdruck eines Jahn-Teller-Effektes 2. Ordnung. Solche Verzerrungen wurden typischerweise an Cp₂Mn₂(CO)₄(Carben)-Komplexen gefunden [12].

Experimenteller Teil

Die im folgenden beschriebenen Arbeiten wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolutiert. Lösungsmittel für die Säulenchromatographie wurden ohne vorherige Behandlung eingesetzt. Die chromatographischen Trennungen erfolgten auf Säulen mit einem Durchmesser von ca. 3 cm und einer Füllhöhe von 20–25 cm bei ca. –20 °C. Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 der Firma Merck verwandt. Der verwendete Petrolether siedete im Bereich von 40–60 °C.

Bestrahlungen wurden entweder mit einer Philips-HPK-125-Quecksilberhochdrucklampe oder mit einer Hanau-Quecksilberhochdrucktauchlampe-TQ 718

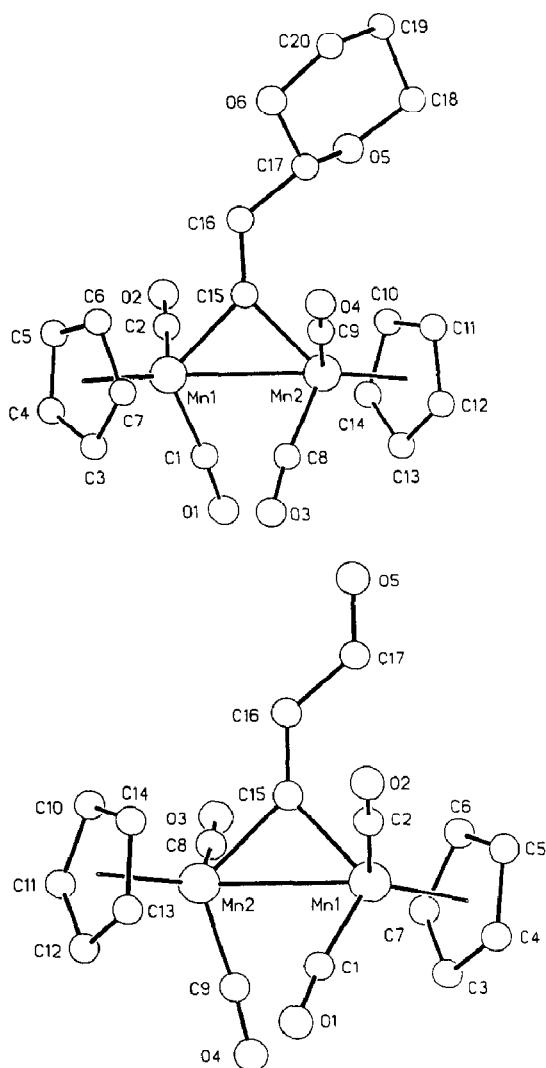


Fig. 2. Strukturmodelle der Verbindungen **5c** (oben) und **5d** (unten).

durchgeführt. $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ wurde nach Lit. 13 erhalten. Die Propargylaldehyddialkoxycetal-Verbindungen wurden analog der Lit. 14 dargestellt. Für $(\text{OR})_2 = \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ wurden 1,2-Dibrompropargylaldehyd und 1,3-Dipropylol/*p*-Toluolsulfonsäure in einer Kondensationsreaktion miteinander umgesetzt und anschliessend mit KOH zweimal HBr abgespalten. Die Verbindung **2a–c** wurden IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Die spektroskopischen Daten wurden auf folgenden Geräten ermittelt. IR-Spektren: Mattson Polaris FT-IR-Spektrometer. ^1H -NMR-Spektren: JEOL FX 90Q; Bruker WM 250; JEOL JNM-GX 400 FT. ^{13}C -NMR-Spektren: Varian MAT 112; Finnigan MAT 112 S/312.

*1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Dicarboxylcyclopentadienyl- η^2 -(propargylaldehyddialkoxycetal)mangan ($R = \text{Me}$, **3a**; $R = \text{Et}$, **3b**; $(\text{OR})_2 = \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, **3c**); Bis[dicarboxylcyclopentadienylmangan]dialkoxymethylvinyliden ($R = \text{Me}$, **5a**; R*

Tabelle 6

Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren (10^3 \AA^2) des Komplexes **5c**. Die Atomkennzeichnung richtet sich nach dem Strukturmodell in Fig. 2 (oben)

| Atom | x/a | y/b | z/c | U |
|------|------------|-----------|-----------|---------|
| Mn1 | 0.1584(1) | 0.5658(1) | 0.7198(1) | 32(1) * |
| C1 | 0.3069(5) | 0.4614(4) | 0.7103(2) | 46(1) * |
| O1 | 0.3998(5) | 0.3912(3) | 0.7074(2) | 72(1) * |
| C2 | 0.0016(5) | 0.4839(3) | 0.6703(2) | 41(1) * |
| O2 | -0.1016(4) | 0.4313(3) | 0.6397(2) | 56(1) * |
| C3 | 0.2704(6) | 0.5826(5) | 0.8249(2) | 65(2) * |
| C4 | 0.1240(7) | 0.5238(4) | 0.8207(2) | 60(2) * |
| C5 | -0.0082(6) | 0.5890(5) | 0.7916(2) | 63(2) * |
| C6 | 0.0567(7) | 0.6900(4) | 0.7779(2) | 66(2) * |
| C7 | 0.2320(7) | 0.6875(4) | 0.7986(3) | 68(2) * |
| Mn2 | 0.3235(1) | 0.6563(1) | 0.6222(1) | 31(1) * |
| C8 | 0.4804(5) | 0.6523(4) | 0.6980(2) | 46(1) * |
| O3 | 0.5917(4) | 0.6521(3) | 0.7428(2) | 69(1) * |
| C9 | 0.3084(5) | 0.7969(4) | 0.6372(2) | 47(1) * |
| O4 | 0.3009(5) | 0.8888(3) | 0.6468(2) | 79(2) * |
| C10 | 0.2197(5) | 0.5883(4) | 0.5226(2) | 49(2) * |
| C11 | 0.3196(6) | 0.6796(4) | 0.5152(2) | 51(2) * |
| C12 | 0.4842(5) | 0.6580(4) | 0.5474(2) | 54(2) * |
| C13 | 0.4868(5) | 0.5535(4) | 0.5748(2) | 54(2) * |
| C14 | 0.3240(6) | 0.5106(4) | 0.5596(2) | 53(2) * |
| C15 | 0.0919(4) | 0.6608(3) | 0.6389(2) | 29(1) * |
| C16 | -0.0535(4) | 0.7040(3) | 0.6107(2) | 33(1) * |
| C17 | -0.0794(5) | 0.7789(3) | 0.5501(2) | 34(1) * |
| O5 | -0.1203(4) | 0.7178(2) | 0.4895(1) | 45(1) * |
| C18 | -0.1434(7) | 0.7873(4) | 0.4301(2) | 54(2) * |
| C19 | -0.2832(6) | 0.8660(4) | 0.4351(2) | 57(2) * |
| C20 | -0.2453(6) | 0.9252(4) | 0.5026(2) | 52(2) * |
| O6 | -0.2118(3) | 0.8495(2) | 0.5587(1) | 42(1) * |
| H16 | -0.1536 | 0.6911 | 0.6330 | 80 |
| H17 | 0.0278 | 0.8226 | 0.5441 | 80 |

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Mn1 | 38(1) | 32(1) | 24(1) | 2(1) | -0(1) | 3(1) |
| C1 | 51(2) | 42(2) | 44(2) | 1(2) | -2(2) | 5(2) |
| O1 | 79(3) | 52(2) | 80(3) | 1(2) | 4(2) | 32(2) |
| C2 | 52(2) | 36(2) | 35(2) | 12(2) | 6(2) | 3(2) |
| O2 | 66(2) | 47(2) | 49(2) | 4(1) | -8(1) | -19(2) |
| C3 | 62(3) | 96(4) | 31(2) | -14(3) | -13(2) | 16(3) |
| C4 | 92(4) | 59(3) | 29(2) | 8(2) | 8(2) | 1(3) |
| C5 | 62(3) | 95(4) | 32(2) | -7(2) | 10(2) | 6(3) |
| C6 | 104(4) | 68(3) | 25(2) | -5(2) | 8(2) | 43(3) |
| C7 | 97(4) | 65(3) | 45(3) | -29(2) | 21(3) | -23(3) |
| Mn2 | 28(1) | 31(1) | 34(1) | -4(1) | 3(1) | -5(1) |
| C8 | 38(2) | 40(2) | 57(3) | -9(2) | -1(2) | 1(2) |
| O3 | 48(2) | 75(2) | 72(2) | -14(2) | -24(2) | 6(2) |
| C9 | 45(2) | 38(2) | 52(3) | -3(2) | -7(2) | -9(2) |
| O4 | 91(3) | 30(2) | 103(3) | -3(2) | -24(2) | -4(2) |
| C10 | 47(2) | 65(3) | 37(2) | -18(2) | 12(2) | -11(2) |
| C11 | 52(3) | 64(3) | 40(2) | -2(2) | 14(2) | -1(2) |
| C12 | 43(2) | 73(3) | 48(2) | -2(2) | 17(2) | -11(2) |
| C13 | 45(2) | 68(3) | 51(3) | -12(2) | 14(2) | 11(2) |

fortgesetzt

Tabelle 6 (Fortsetzung)

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| C14 | 69(3) | 45(3) | 50(3) | -17(2) | 26(2) | -4(2) |
| C15 | 37(2) | 27(2) | 23(2) | -2(1) | 6(1) | -2(2) |
| C16 | 34(2) | 36(2) | 28(2) | 4(2) | 3(1) | -1(2) |
| C17 | 34(2) | 34(2) | 32(2) | 6(2) | 0(2) | -2(2) |
| O5 | 74(2) | 34(2) | 26(1) | 7(1) | 3(1) | -4(1) |
| C18 | 88(4) | 44(3) | 29(2) | 8(2) | 4(2) | -9(2) |
| C19 | 59(3) | 56(3) | 48(3) | 25(2) | -16(2) | -12(2) |
| C20 | 57(3) | 39(2) | 56(3) | 15(2) | -7(2) | 5(2) |
| O6 | 44(2) | 39(2) | 49(1) | 3(1) | -5(1) | 7(1) |

= Et, **5b**; (OR)₂=O(CH₂)₃O, **5c**) und Bis[dicarbonylcyclopentadienylmangan]-2-carbaldehydvinylyden (**5d**)

2 g (9.8 mmol) Tricarbonylcyclopentadienylmangan werden in Ether bei -25 °C etwa 4 h lang in einer Umlaufapparatur bestrahlt. Zu der entstandenen roten Lösung des CpMn(CO)₂Et₂O-Komplexes gibt man jeweils 10 mmol der Liganden **2a-c** (1 g **2a**, 1.24 g **2b**, 1.12 g **2c**, setzt man einen Überschuss an Ligand ein, kann die Ausbeute an den dinuklearen Verbindungen **5a-c** und **5d** erhöht werden) und lässt die Reaktionslösung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Nach weiteren 2 h wird von unlöslichen Bestandteilen über Kieselgur abfiltriert und das Filtrat im Hochvakuum bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit Petrolether extrahiert und der Petroletherextrakt an Kieselgel chromatographiert. Mit Petrolether wird zunächst unumgesetztes CpMn(CO)₃ eluiert, bevor eine gelbe bis orange Zone mit einem Lösungsmittelgemisch aus Petrolether/Ether (24/1) erhalten wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Pentan bei -80 °C erhält man die orangegelben bis goldgelben Verbindungen **3**. Mit einem polareren Gemisch aus Ether und Petrolether (1/1) kann eine weitere rote Zone isoliert werden. Ist das Lösungsmittel vollständig im Hochvakuum entfernt, wird mit Pentan extrahiert. Nach Umkristallisieren des Pentanextraktes bei -80 °C erhält man die kristallinen roten dinuklearen Produkte **5a-c**. Der pentanunlösliche Rückstand der roten Zone wird aus CH₂Cl₂/Pentan umkristallisiert (-80 °C). Man erhält den dunkelroten Komplex **5d**.

3a (Öl): Ausbeute: 0.95 g = 35%.

3b: Ausbeute: 0.93 g = 32%. Analyse: Gef.: C, 55.45; H, 5.62; C₁₄H₁₇MnO₄ (304.22) ber.: C, 55.27; H, 5.63%.

3c: Ausbeute: 1.23 g = 43%. Analyse: Gef.: C, 53.76; H, 4.63, C₁₃H₁₃MnO₄ (288.18) ber.: C, 54.18; H, 4.54%. MS: $m/e = 288 [M]^+$; 260 [$M - CO$]⁺; 232 [$M - 2CO$]⁺.

5a: Ausbeute: 0.15 g = 7% (bezogen auf CpMn(CO)₃).

5b: Ausbeute: 0.19 g = 11% (bezogen auf CpMn(CO)₃). Analyse: Gef.: C, 51.90; H, 4.53, C₂₂H₂₁Mn₂O₄ (480.23) ber.: C, 52.51; H, 4.61%.

5c: Ausbeute: 0.21 g = 9% (bezogen auf CpMn(CO)₃). Analyse: Gef.: C, 52.02; H, 3.94. C₂₀H₁₈Mn₂O₆ (464.33) ber.: C, 51.74; H, 3.90%. MS: $m/e = 408 [M - 2CO]^+$; 332 [$M - 2CO, HOCH_2CH_2CH_2OH$]⁺.

5d: Ausbeute: 0.15-0.2 g = 7-10% (bezogen auf CpMn(CO)₃). MS: $m/e = 406 [M]^+$; 350 [$M - 2CO$]⁺; 294 [$M - 3CO$]⁺; 265 [$M - 3CO, C=CHCHO$]⁺.

Tabelle 7

Lageparameter und Temperaturfaktoren (10^3 \AA^2) der Verbindung **5d**. Die Bezeichnung der Atome entspricht Fig. 2 (unten)

| Atom | x/a | y/b | z/c | U |
|------|------------|------------|------------|---------|
| Mn1 | 0.2985(1) | 0.3270(1) | 0.1676(1) | 22(1) * |
| C1 | 0.2113(5) | 0.2625(4) | 0.0569(3) | 31(1) * |
| O1 | 0.1621(4) | 0.2321(4) | -0.0201(2) | 46(1) * |
| C2 | 0.4820(5) | 0.2036(5) | 0.1212(3) | 30(1) * |
| O2 | 0.6012(4) | 0.1246(4) | 0.0911(3) | 51(1) * |
| C3 | 0.1542(6) | 0.5560(4) | 0.1442(4) | 44(2) * |
| C4 | 0.3107(7) | 0.5467(5) | 0.0987(4) | 43(2) * |
| C5 | 0.4165(6) | 0.5124(5) | 0.1815(4) | 40(2) * |
| C6 | 0.3245(6) | 0.5008(4) | 0.2768(4) | 38(2) * |
| C7 | 0.1623(6) | 0.5281(4) | 0.2545(4) | 41(2) * |
| Mn2 | 0.1171(1) | 0.1305(1) | 0.2576(1) | 22(1) * |
| C8 | 0.0640(5) | 0.2086(4) | 0.3868(3) | 29(1) * |
| O3 | 0.0329(4) | 0.2533(4) | 0.4716(2) | 44(1) * |
| C9 | -0.0397(5) | 0.2816(4) | 0.2053(3) | 29(1) * |
| O4 | -0.1448(4) | 0.3671(4) | 0.1712(3) | 44(1) * |
| C10 | 0.1720(6) | -0.0995(4) | 0.3195(4) | 40(2) * |
| C11 | 0.0080(6) | -0.0591(5) | 0.2985(4) | 38(1) * |
| C12 | -0.0007(6) | -0.0300(5) | 0.1883(4) | 39(2) * |
| C13 | 0.1557(7) | -0.0520(5) | 0.1411(4) | 43(2) * |
| C14 | 0.2630(5) | -0.0948(4) | 0.2231(4) | 43(2) * |
| C15 | 0.3195(4) | 0.1815(4) | 0.2868(3) | 21(1) * |
| C16 | 0.4245(5) | 0.1300(4) | 0.3612(3) | 25(1) * |
| C17 | 0.5780(5) | 0.1678(4) | 0.3664(3) | 30(1) * |
| O5 | 0.6715(4) | 0.1226(4) | 0.4359(3) | 43(1) * |
| C11 | -0.3001(2) | -0.2533(1) | 0.2514(1) | 43(1) * |
| C12 | -0.2961(2) | -0.4778(2) | 0.4239(1) | 60(1) * |
| C18 | -0.3557(7) | -0.2834(6) | 0.3847(4) | 52(2) * |
| H16 | 0.3963 | 0.0650 | 0.4211 | 50 |
| H17 | 0.6138 | 0.2346 | 0.3074 | 50 |

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Mn1 | 25(1) | 17(1) | 23(1) | 2(1) | -4(1) | -4(1) |
| C1 | 37(2) | 24(2) | 29(2) | 3(2) | -5(2) | -2(2) |
| O1 | 64(2) | 42(2) | 34(2) | -0(1) | -21(2) | -10(2) |
| C2 | 31(2) | 32(2) | 28(2) | 1(2) | -1(2) | -7(2) |
| O2 | 37(2) | 52(2) | 53(2) | -3(2) | 12(2) | 7(2) |
| C3 | 47(3) | 15(2) | 68(3) | 5(2) | -23(3) | 2(2) |
| C4 | 67(3) | 24(2) | 39(2) | 13(2) | -2(2) | -15(2) |
| C5 | 38(2) | 22(2) | 65(3) | -5(2) | -3(2) | -14(2) |
| C6 | 61(3) | 18(2) | 37(2) | -1(2) | -16(2) | -11(2) |
| C7 | 48(3) | 16(2) | 58(3) | -8(2) | 12(2) | -6(2) |
| Mn2 | 21(1) | 17(1) | 26(1) | -1(1) | -3(1) | -4(1) |
| C8 | 27(2) | 26(2) | 34(2) | 3(2) | -3(2) | -6(2) |
| O3 | 49(2) | 52(2) | 30(2) | -7(1) | 2(1) | -7(2) |
| C9 | 29(2) | 25(2) | 34(2) | -7(2) | -4(2) | -4(2) |
| O4 | 33(2) | 34(2) | 62(2) | -0(2) | -15(2) | 5(1) |
| C10 | 55(3) | 19(2) | 49(3) | 6(2) | -21(2) | -12(2) |
| C11 | 43(3) | 27(2) | 48(3) | -2(2) | 3(2) | -19(2) |
| C12 | 43(3) | 24(2) | 55(3) | -3(2) | -21(2) | -11(2) |
| C13 | 70(3) | 24(2) | 39(2) | -10(2) | 3(2) | -18(2) |
| C14 | 30(2) | 16(2) | 82(4) | -14(2) | 1(2) | -3(2) |

fortgesetzt

Tabelle 7 (Fortsetzung)

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| C15 | 25(2) | 14(2) | 24(2) | 1(1) | 1(2) | -5(1) |
| C16 | 31(2) | 18(2) | 25(2) | 2(1) | -2(2) | -5(2) |
| C17 | 30(2) | 28(2) | 30(2) | 1(2) | -6(2) | -5(2) |
| O5 | 33(2) | 54(2) | 43(2) | 9(2) | -16(1) | -11(2) |
| C11 | 41(1) | 42(1) | 49(1) | -4(1) | -1(1) | -14(1) |
| C12 | 78(1) | 51(1) | 46(1) | 1(1) | -1(1) | -5(1) |
| C18 | 56(3) | 48(3) | 45(3) | -11(2) | -3(3) | 3(3) |

2. Darstellung von Dicarboxylcyclopentadienyl(dialkoxymethylvinyliden)mangan ($R = \text{Me}$, **4a**; $R = \text{Et}$, **4b**; $(\text{OR})_2 = \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, **4c**)

1 g (2.65 mmol **3a**, 2.5 mmol **3b**, 2.57 mmol **3c**) des entsprechenden Acetylenkomplexes **3a-c** wird mit äquimolaren Mengen Butyllithium (ca. 1.5 molare Lösung in n-Hexan) bei -78°C in Pentan umgesetzt. Das Lithiumsalz der Komplexe **3** fällt aus. Unter Rühren wird auf etwa -20°C erwärmt und 1 ml Wasser zugegeben. Nun lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur aufwärmen. Dabei löst

Tabelle 8

Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$) der Verbindung **5c**^a

| | | | |
|---------|----------|-------------|----------|
| Mn1-C1 | 1.791(5) | C1-Mn1-C2 | 88.0(2) |
| Mn1-C2 | 1.785(4) | C1-Mn1-Mn2 | 79.0(1) |
| Mn1-C3 | 2.134(4) | C2-Mn1-Mn2 | 103.3(1) |
| Mn1-C4 | 2.117(5) | C1-Mn1-C15 | 116.2(2) |
| Mn1-C5 | 2.123(5) | C2-Mn1-C15 | 79.5(2) |
| Mn1-C6 | 2.154(5) | Mn2-Mn1-C15 | 45.3(1) |
| Mn1-C7 | 2.175(5) | Mn1-C1-O1 | 176.0(4) |
| Mn1-Mn2 | 2.748(1) | Mn1-C2-O2 | 178.3(4) |
| Mn1-C15 | 1.983(3) | Mn1-Mn2-C8 | 76.4(1) |
| Mn2-C8 | 1.799(4) | Mn1-Mn2-C9 | 103.2(2) |
| Mn2-C9 | 1.768(4) | C8-Mn2-C9 | 87.0(2) |
| Mn2-C10 | 2.178(4) | Mn1-Mn2-C15 | 46.2(1) |
| Mn2-C11 | 2.126(4) | C8-Mn2-C15 | 115.4(2) |
| Mn2-C12 | 2.117(5) | C9-Mn2-C15 | 81.4(2) |
| Mn2-C13 | 2.150(5) | Mn2-C8-O3 | 173.7(4) |
| Mn2-C14 | 2.182(5) | Mn2-C9-O4 | 179.0(4) |
| Mn2-C15 | 1.954(4) | Mn1-C15-Mn2 | 88.5(1) |
| C15-C16 | 1.329(5) | Mn1-C15-C16 | 133.0(3) |
| C16-C17 | 1.498(5) | Mn2-C15-C16 | 138.4(3) |
| A-Mn1 | 1.781 | C15-C16-C17 | 125.7(4) |
| A'-Mn2 | 1.789 | Mn1-A-C1 | 120.8 |
| | | Mn1-A-C2 | 121.5 |
| | | Mn1-A-C15 | 118.9 |
| | | Mn2-A'-C8 | 119.7 |
| | | Mn2-A'-C9 | 124.6 |
| | | Mn2-A'-C15 | 118.8 |
| | | Mn1-Mn2-C15 | |
| | | C15-C16-C17 | 3.5 |
| | | A-Mn1-Mn2 | |
| | | A'-Mn1-Mn2 | 8.5 |

^a A = Schwerpunkt des Cp-Ringes an Mn1. A' = Schwerpunkt des Cp-Ringes an Mn2.

Tabelle 9

Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) des Komplexes **5d**^a

| | | | |
|---------|----------|-------------|----------|
| Mn1–C1 | 1.799(4) | C1–Mn1–C2 | 86.6(2) |
| Mn1–C2 | 1.778(4) | C1–Mn1–Mn2 | 75.8(1) |
| Mn1–C3 | 2.157(4) | C2–Mn1–Mn2 | 104.7(1) |
| Mn1–C4 | 2.133(4) | C1–Mn1–C15 | 113.2(2) |
| Mn1–C6 | 2.162(5) | C2–Mn1–C15 | 82.4(2) |
| Mn1–C7 | 2.186(4) | Mn2–Mn1–C15 | 45.1(1) |
| Mn1–Mn2 | 2.753(1) | Mn1–C1–O1 | 173.0(4) |
| Mn1–C15 | 1.945(4) | Mn1–C2–O2 | 179.6(4) |
| Mn2–C8 | 1.783(4) | Mn1–Mn2–C8 | 101.7(1) |
| Mn2–C9 | 1.820(2) | Mn1–Mn2–C9 | 79.7(1) |
| Mn2–C10 | 2.130(4) | C8–Mn2–C9 | 89.3(2) |
| Mn2–C11 | 2.135(5) | Mn1–Mn2–C15 | 45.0(1) |
| Mn2–C12 | 2.161(5) | C8–Mn2–C15 | 80.5(2) |
| Mn2–C13 | 2.180(5) | C9–Mn2–C15 | 118.5(2) |
| Mn2–C14 | 2.151(4) | Mn2–C8–O3 | 177.3(3) |
| Mn2–C15 | 1.949(4) | Mn2–C9–O4 | 174.3(4) |
| C15–C16 | 1.347(5) | Mn1–C15–Mn2 | 90.0(2) |
| C16–C17 | 1.435(6) | Mn1–C15–C16 | 137.8(3) |
| C17–O5 | 1.228(5) | Mn2–C15–C16 | 132.2(3) |
| A–Mn1 | 1.791 | C15–C16–C17 | 125.7(4) |
| A'–Mn2 | 1.786 | C16–C17–O5 | 125.2(4) |
| | | Mn1–A–C1 | 120.5 |
| | | Mn1–A–C2 | 124.4 |
| | | Mn1–A–C15 | 119.6 |
| | | Mn2–A'–C8 | 120.6 |
| | | Mn2–A'–C9 | 119.6 |
| | | Mn2–A'–C15 | 117.5 |
| | | Mn1–Mn2–C15 | |
| | | C15–C16–C17 | 6.3 |
| | | Mn1–Mn2–A | |
| | | Mn1–Mn2–A' | 5.3 |

^a A = Schwerpunkt des Cp-Ringes an Mn1. A' = Schwerpunkt des Cp-Ringes an Mn2.

sich der Niederschlag wieder auf die anfangs gelbe bis orange Lösung färbt sich rot. Nach 1 h Rühren wird von entstandenem Lithiumhydroxid abfiltriert und die Pentanlösung an Kieselgel chromatographiert. Mit Petrolether/Ether (10/1) erhält man eine hellrote Zone der Vinylidenkomplexen, die aus Pentan bei -80°C umkristallisiert werden.

4a: Ausbeute: 0.41 g = 41%.

4b: Ausbeute: 0.63 g = 63%.

4c: Ausbeute: 0.50 g = 50%. Analyse Gef.: C, 54.61; H, 4.81. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{MnO}_4$ (288.18) ber.: C, 54.18; H, 4.54%.

Literatur

- 1 K.G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.*, 38 (1981) 1.
- 2 (a) H.G. Alt, H.E. Engelhardt und E. Steinlein, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) 227; (b) H.G. Alt, H.E. Engelhardt, E. Steinlein und R.D. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) 321; (c) H.G. Alt und H.E. Engelhardt, *J. Organomet. Chem.*, 346 (1988) 211.
- 3 (a) H. Berke, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 86; (b) H. Berke, G. Huttner und J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 193.

- 4 M.I. Bruce and A.G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 59.
- 5 (a) K. Folting, J.C. Huffman, L.N. Lewis and K.G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3483; (b) A.N. Nesmeyanov, G.G. Aleksandrov, A.B. Antonova, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 110 (1976) C36.
- 6 J. Silvestre und R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta*, 68 (1985) 1461.
- 7 H.F. Schaefer III, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 288.
- 8 Weitere Einzelheiten zu den Kristalluntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53894, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- 9 SHEL-XTL: G.M. Sheldrick, SHEL-XTL, Revision 5, Göttingen 1985.
- 10 G.G. Cash und R.C. Pettersen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1630.
- 11 B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und D.L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 585.
- 12 W.A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.*, 20 (1982) 159.
- 13 G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3, S. 1866, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1978.
- 14 (a) L. Claisen, *Chem. Ber.*, 31 (1898) 1010; *Chem. Ber.*, 31 (1898) 1021; *Chem. Ber.*, 36 (1903) 3664; *Chem. Ber.*, 40 (1907) 3907; (b) F. Reitzenstein und G. Bönitsch, *J. Prakt. Chem.*, 86 (1912) 1; (c) M. Grard, *Ann. Chim.*, 13 (1930), 336; (d) J.C. Sheehan und C.A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 1436; (e) O.H. Johnson und J.R. Holum, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 738; (f) J.P. Ward und D.A. van Dorp, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 85 (1966) 117; (g) A. Gorgues und A. Le Coq, *Tetrahedr. Lett.*, 51 (1976) 4723; (h) A. Gorgues, A. Le Coq, G. Saucy und P.S. Manchand, *Org. Synth.*, 59 (1979) 10; (i) *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes Studies in Organic Chemistry* 8, S. 148, L. Brandsma und H.D. Verkruisje, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1981; (j) M.M. Kreevoy, H.B. Charman und D.R. Vinard, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1978.