

## 1,2-Halogenverschiebung in Cymantrenacetylen-Komplexen

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 20. Februar 1989)

### Abstract

The photochemical CO substitution in  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  by 1-halogenopropinal acetals,  $\text{XC}\equiv\text{CCH}(\text{OR})_2$ , yields the complexes  $\text{CpMn}(\text{CO})_2-\eta^2-(\text{XC}\equiv\text{CCH}(\text{OR})_2)$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  (5);  $\text{X} = \text{Br}$  (6);  $\text{X} = \text{I}$  (7);  $\text{R} = \text{Me}$  (a);  $\text{R} = \text{Et}$  (b);  $(\text{OR})_2 = \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$  (c)). The compounds 7 rearrange to give the corresponding iodovinylidene derivatives  $\text{CpMn}(\text{CO})_2=\text{C}=\text{C}(\text{I})\text{CH}(\text{OR})_2$  (8). 8a has been characterized by an X-ray diffraction study.

### Zusammenfassung

Die photochemische CO-Substitution im  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  durch 1-Halogenpropargylaldehydacetale  $\text{XC}\equiv\text{CCH}(\text{OR})_2$  führt zu  $\text{CpMn}(\text{CO})_2-\eta^2-(\text{XC}\equiv\text{CCH}(\text{OR})_2)$ -Komplexen ( $\text{X} = \text{Cl}$  (5);  $\text{X} = \text{Br}$  (6);  $\text{X} = \text{I}$  (7);  $\text{R} = \text{Me}$  (a);  $\text{R} = \text{Et}$  (b);  $(\text{OR})_2 = \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$  (c)). Die Verbindungen 7 lagern sich in entsprechende Iodvinyliden-Derivate  $\text{CpMn}(\text{CO})_2=\text{C}=\text{C}(\text{I})\text{CH}(\text{OR})_2$  (8) um. 8a wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

### Einleitung

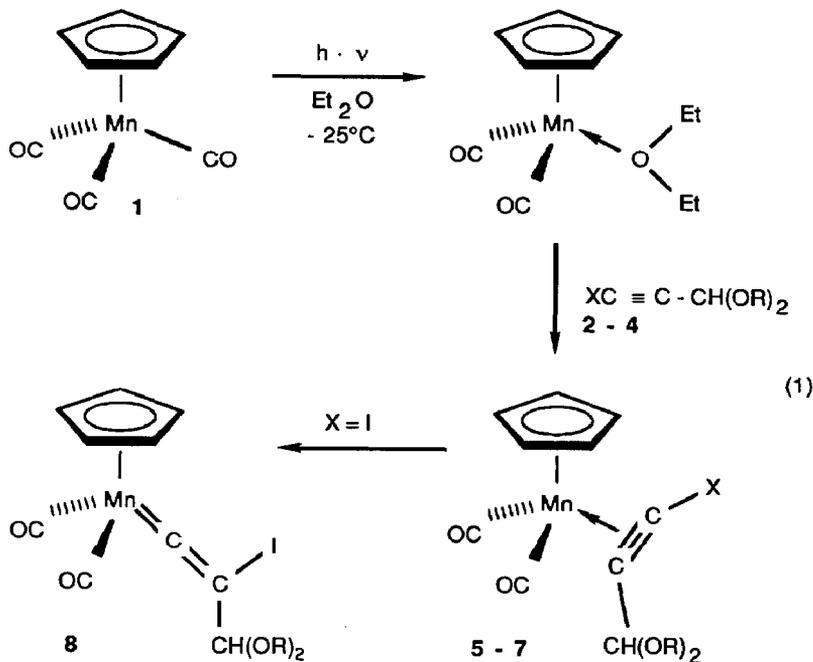
Obwohl 1-Halogenacetylene sehr leicht zugängliche Verbindungen darstellen, ist deren Komplexchemie bisher nur fragmentarisch untersucht [1–3]. Als besonders selten erweisen sich die Primärprodukte einer solchen Chemie, Komplexe mit side-on gebundener 1-Halogenacetylen-Einheit. Es ist zu vermuten, dass durch Koordination eine Labilisierung der Halogen-Kohlenstoff-Bindung eintritt. Es werden daher generell aufgrund der erhöhten Neigung zur Mobilität des Halogenrestes Umlagerungsprozesse, z.B. oxidative Additionsreaktionen, beobachtet [1,2a,4]. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zum Aufbau von cumulierten  $\text{C}_3$ -Gerüstliganden [5] an Organoubergangsmetall-Fragmenten wollten wir eine potentiell erhöhte Halogenreaktivität in der Cymantrenchemie nutzen.

## Resultate und Diskussion

Die photochemische Erzeugung eines Dicarboxylcyclopentadienylethermangan-Komplexes aus  $\text{CpMn(CO)}_3$  (1) und die nachfolgende Umsetzung mit den Halogenacetylderivaten 2–4 (vgl. Gl. 1) führt zu den gelben bis orangen Acetylcymantren-Komplexen 5–7.

Die Zusammensetzungen und die Konstitutionen von 5–7 mit einer  $\eta^2$ -Acetylenanbindung gehen aus den elementaranalytischen bzw. spektroskopischen Daten hervor. Aufschlussreiche Informationen erhält man besonders aus den IR-Spektren im Bereich von  $2200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ .

Es zeigen sich zwei  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  Banden, die für cis-ständige CO Liganden sprechen. Diese Banden treten entweder breit oder aufgespalten auf, was vermutlich durch Rotationsisomerie der Acetyleneinheit um die Mn–Acetylen-Bindung hervorgerufen wird und besonders deutlich in den Spektren der Derivate 5c, 6c und 7c zu erkennen ist. Der  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung werden schwache Banden um  $1900\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen 5–7 beobachtet man als charakteristische Resonanzen, die der Methinprotonen relativ lagekonstant um 5.5 ppm (vgl.



$(\text{OR})_2 / \text{X}$	Cl	Br	I
$(\text{OMe})_2$		3, 6a	4, 7, 8a
$(\text{OEt})_2$		3, 6b	4, 7, 8b
$\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$	2, 5	3, 6c	4, 7, 8c

Tabelle 1

IR-,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen 5–8

Verbindung	IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) $\nu(\text{CO})$ , $\nu(\text{CC})$ (Intensität) (n-Hexan)	$^1\text{H}$ -NMR <sup>a</sup> $\delta$ (ppm) Multiplizität $J(\text{H-H})$ (Hz), Lösungsmittel (Gruppierung)	$^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR <sup>b</sup> $\delta$ (ppm) (Gruppierung) Lösungsmittel
5	2002st	5.60 s (CH)	230.92 (CO)
	1997st	4.30 s (Cp)	97.88 (CH)
	1943st	3.77 m ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ )	93.45 (C=C)
	1939sch	3.36 m ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ )	87.24 (Cp)
	1910s	1.65 m ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) Benzol- $d_6$	67.05 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) 52.05 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ -C) 25.49 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) CDCl <sub>3</sub>
6a	1994st,br	5.31 s (CH)	233.4 (CO) br
	1938st,br	4.25 s (Cp)	101.11 (CH)
	1910s	3.19 s ( $\text{OCH}_3$ )	88.77 (Cp)
	1898s	Benzol- $d_6$	78.78 (Br-C) 59.21 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ -Br) 53.53 ( $\text{OCH}_3$ ) 52.38 ( $\text{OCH}_3$ ) Aceton- $d_6$
6b	1994st	5.51 s (CH)	
	1937st	4.94 s (Cp)	
	1907s	3.73–3.50 d,q (2,7 $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )	
	1896s	1.21 t (7 $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) Aceton- $d_6$	
6c	2004st	5.69 s (CH)	233.10 (CO)
	1995st	4.96 s (Cp)	232.05(CO)
	1940st	4.03–3.89 m ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ )	97.83 (CH)
	1938st	1.78 m ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ )	88.39 (Cp)
	1912s	Aceton- $d_6$	79.07 (Br-C)
	1908s		66.60 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) 60.07 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ -Br) 29.18 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) Aceton- $d_6$
7a	2009m	5.19 s (CH)	233.87 (CO)
	1992st	4.19 s (Cp)	232.60 (CO)
	1955m	3.28 s ( $\text{OCH}_3$ )	101.31 (CH)
	1934st	Aceton- $d_6$	88.34 (Cp) Aceton- $d_6$
7b	2014m	5.51 s (CH)	233.32 (CO)
	1991st	4.26 s (Cp)	234.26 (CO)
	1947m	3.56 m ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )	99.89 (CH)
	1934st	3.45 m ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ )	88.71 (Cp)
	1910s	1.15 t, 7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) Benzol- $d_6$	74.01 (I-C) 62.31 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) 60.85 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ -I) 15.24 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) Aceton- $d_6$

Tabelle 1

Verbindung	IR (cm <sup>-1</sup> ) $\nu(\text{CO}), \nu(\text{CC})$ (Intensität) (n-Hexan)	<sup>1</sup> H-NMR <sup>a</sup> $\delta$ (ppm) Multiplizität $J(\text{H-H})$ (Hz), Lösungsmittel (Gruppierung)	<sup>13</sup> C- { <sup>1</sup> H}-NMR <sup>b</sup> $\delta$ (ppm) (Gruppierung) Lösungsmittel
7c	2002st	5.56 s (CH)	233.33 (CO)
	1994st	4.29 s (Cp)	231.73 (CO)
	1946st	3.78 m (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> O)	97.72 (CH)
	1936st	3.32 m (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	87.54 (Cp)
	1899s	1.68 m (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) Benzol- <i>d</i> <sub>6</sub>	73.33 (I-C) 65.80 (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) 64.35 (C≡C-I) 25.33 (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) Aceton- <i>d</i> <sub>6</sub>
8a	2014st	4.77 s (CH)	226.24 (CO)
	1961st	4.29 s (Cp)	101.53 (CH)
	1657m	3.21 s (OCH <sub>3</sub> )	96.24 (C-I)
	1650s	Benzol- <i>d</i> <sub>6</sub>	88.81 (Cp) 54.06 (OCH <sub>3</sub> ) CDCl <sub>3</sub>
8b	2013st	4.94 s (CH)	228.18 (CO)
	1960st	4.32 s (Cp)	99.91 (CH)
	1660m	3.57–3.41 m (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	97.01 (C=C-I)
	1650m	1.14 t, 7 (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) Benzol- <i>d</i> <sub>6</sub>	89.89 (Cp) 61.51 (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) 15.21 (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) Aceton- <i>d</i> <sub>6</sub>
8c	2015st	4.90 s (CH)	227.87 (CO)
	1963st	4.30 s (Cp)	97.55 (CH)
	1662m	3.79 m (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	89.84 (Cp)
		3.37 m (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	88.83 (=C-I)
		1.73 m (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) Benzol- <i>d</i> <sub>6</sub>	66.88 (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) 25.83 (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) Aceton- <i>d</i> <sub>6</sub>

<sup>a</sup> Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen, rel. TMS. <sup>b</sup> Spektren bei -30 °C aufgenommen.

Tab. 1), daneben die der Cp-Wasserstoffkerne, deren Signale einer signifikanten Verschiebung bei Wechsel des Lösungsmittels unterliegen.

Die Hinweise aus den IR-Daten, dass die Verbindungen 5–7 eine behinderte Rotation um die Mangan–Acetylen-Achse (Vorzugsorientierung Acetylen parallel zu Cyclopentadienylebene) zeigen, werden durch die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von 6 und 7 weiter belegt. Unter den Aufnahmebedingungen bei -30 °C findet man zwei Signale für die Kohlenstoffatome der CO-Liganden. Die  $\eta^2$ -Anbindung der Acetyleneinheit wird durch den Vergleich der chemischen Verschiebung der Kohlenstoffkerne an der Dreifachbindung im freien und im komplexierten System deutlich. Die Halogen-benachbarten Kerne erfahren eine Tieffeld-, die Halogen- $\beta$ -ständigen Kerne eine deutlich Hochfeldverschiebung (vgl. Tab. 1).

Werden die Verbindungen 7 12 h bei Raumtemperatur in unpolaren organischen Lösungsmitteln gerührt, so lassen sich nach chromatographischer Aufarbeitung die

grünen Vinylidenkomplexe **8** isolieren, die nach Gl. 1 durch eine 1,2-Halogenwanderungsreaktion entstanden sind.

Solche Elementarschritte der Verschiebung von anionisch polarisierten Gruppierungen sind bislang selten beobachtet worden [6,7]. Die 1,2-Halogenverschiebung als Synchronreaktion (gleichzeitige Halogen- und Metallwanderung) trägt prinzipiell den Charakter der Symmetrieverbotenheit [8], so dass ein Mechanismus unter Wanderung eines freien Iodidions plausibel erscheint.

Der Aufbau von den Verbindungen **8** liess sich spektroskopisch ableiten, darüber hinaus wurde von **8a** exemplarisch eine Röntgenstrukturbestimmung durchgeführt. IR-spektroskopisch konnten im Bereich von 2200–1500  $\text{cm}^{-1}$  Schwingungen für die beiden Carbonylliganden identifiziert und darüber hinaus eine weitere Absorption um 1660  $\text{cm}^{-1}$  gefunden werden, die einer  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung des Vinylidenrestes zuzuordnen ist (vgl. Tab. 1). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Komplexe **8** beobachtet man im Vergleich zu denjenigen von **7** eine besonders augenfällige Hochfeldverschiebung der Methinprotonen, während die Resonanzen für die übrigen wasserstofftragenden Gruppierungen bei vergleichbarer chemischer Verschiebung auftreten. Diese Beobachtung für die Methinwasserstoffatome lässt sich mit der grösseren Nähe des Iodatoms in **8** erklären. Der Aufbau von **8** steht auch im Einklang mit  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, wobei lediglich für die am Metall benachbarten  $\text{C}_{\text{Vinyliden}}$ -Atome keine Resonanzen aufgefunden werden konnten. Aus diesen Spektren lässt sich schliessen, dass eine Rotation des Vinylidenliganden um die Mn–C–C-Bindungsachse selbst bei tiefen Temperaturen ( $-80^\circ\text{C}$ ) in bezug auf die NMR-Zeitskala schnell ist. Man findet keine Aufspaltung der Signale für die Kohlenstoffatome der Carbonylliganden, was für Vorzugsorientierungen der I–C–X-Einheit ( $\text{X} = \text{CH}(\text{OR})_2$ ) parallel zum Cp-Ring zu erwarten wäre.

Tabelle 2

Mess-, -Kristall- und Verfeinerungsdaten der Verbindung **8a**

Formel	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{IMnO}_4$	Scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{min}^{-1}$ )	$2.2 \leq \omega \leq 29.3$
Kristallsystem	orthorhombisch	$2\theta$ -Scan-Bereich ( $^\circ$ )	$4.0 \leq 2\theta \leq 52.0$
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	Scan-Technik	$\omega$ -scan
<i>a</i> (Å)	12.570(4)	$\Delta\omega$ ( $^\circ$ )	1
<i>b</i> (Å)	17.214(6)	gesammelte Reflexe	3148
<i>c</i> (Å)	13.083(4)	Refl. m $I > 1.50\sigma$	2429
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2830.9	LS-Parameter	169
Z	8	Lösung (SHELXTL)	Patterson
$\rho$ (calc) ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.89	$R_F$	0.0447
Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	-30	$R_F^2$	0.0471
Kristallabmessung (mm)	$0.7 \times 0.3 \times 0.1$		
Absorp. Koeff. ( $\text{cm}^{-1}$ )	22.7		

## Strukturbestimmung der Verbindung 8 [9]

Die Zuordnung der Konstitution der Komplexe **8** gestaltete sich allein aufgrund der spektroskopischen Daten schwierig, so dass es angebracht schien, den Aufbau eines Derivates durch eine Röntgenstrukturanalyse zu bestimmen.

Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturuntersuchung wurden von **8a** durch langsames Abkühlen einer Lösung in Pentan auf  $-80^\circ\text{C}$  erhalten. Die Kristall- und Molekülstruktur von **8a** konnte auf einem Syntex-P3-Diffraktometer [10] ermittelt

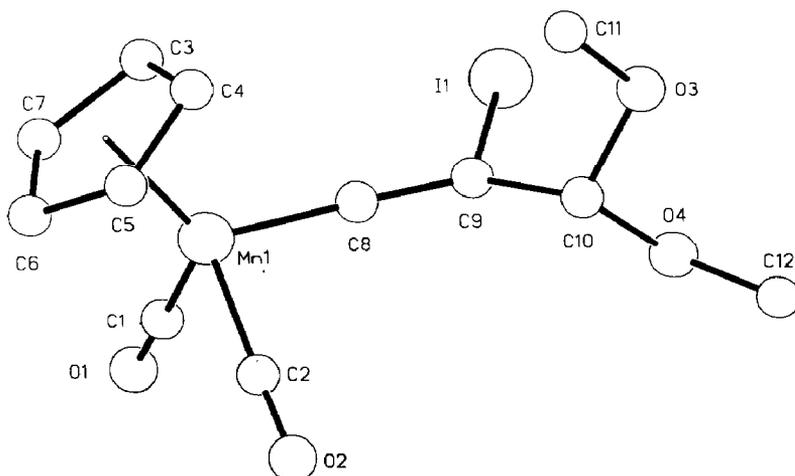


Fig. 1. Strukturmodell des Komplexes **8a**.

Tabelle 3

Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren ( $10^3 \text{ \AA}^2$ ) mit Standardabweichungen der Verbindung **8a**

Atom	x	y	z	U
Mn1	3025(1)	8991(1)	7159(1)	44(1)
I1	1706(1)	6770(1)	5816(1)	60(1)
C1	2108(5)	9462(4)	6316(5)	49(2)
O1	1529(4)	9761(3)	5759(4)	71(2)
C2	2241(5)	9325(4)	8226(5)	49(2)
O2	1770(4)	9516(3)	8921(4)	63(2)
C3	4467(6)	8584(5)	6477(8)	71(3)
C4	4553(6)	8519(4)	7513(8)	72(3)
C5	4444(6)	9258(4)	7967(7)	64(3)
C6	4309(5)	9806(4)	7181(6)	56(2)
C7	4319(6)	9395(5)	6263(7)	66(3)
C8	2381(5)	8073(4)	7128(5)	46(2)
C9	1907(5)	7396(3)	7184(5)	42(2)
C10	1657(6)	6977(4)	8144(5)	50(2)
O3	2281(4)	6277(3)	8291(4)	56(2)
C11	3363(7)	6463(5)	8547(8)	78(3)
O4	602(4)	6729(3)	8101(4)	54(2)
C12	198(8)	6427(5)	9048(6)	72(3)

Tabelle 4

Bindungslängen (Å), Bindungswinkel (°) (Standardabweichungen in Klammern) und Interplanarwinkel der Verbindung **8a** (A = Schwerpunkt Cp-Ring)

Mn1–C1	1.788(7)	Mn1–C2	1.802(7)
Mn1–C3	2.140(8)	Mn1–C4	2.137(8)
Mn1–C5	2.124(8)	Mn1–C6	2.138(7)
Mn1–C7	2.123(8)	Mn1–C8	1.777(6)
I1–C9	2.104(6)	C1–O1	1.152(9)
C2–O2	1.134(9)		
Mn1–A	1.768		
C1–Mn1–C2	88.9(3)	C1–Mn1–C8	95.5(3)
C2–Mn1–C8	93.0(3)	Mn1–C8–C9	175.5(6)
I1–C9–C8	117.5(5)	I1–C9–C10	116.5(4)
C8–C9–C10	125.2(6)	C9–C10–O3	113.7(5)
C9–C10–O4	108.4(5)		
Mn1–A–C8	123.7		
Mn1–A–C1	123.3		
Mn1–A–C2	123.4		

werden. Die Kristallparameter und die Messbedingungen sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren von **8a** können Tab. 3 entnommen werden.

Das Manganzentrum erscheint in **8a** annähernd tetraedrisch koordiniert, wobei das Cyclopentadienylsystem als eine Ligandeneinheit zu betrachten wäre (vgl. Fig. 1).

Die praktisch lineare Mn–C(8)–C(9)-Gruppierung entspricht in ihren Bindungslängen denjenigen vergleichbarer Komplexe [11–13] (vgl. Tab. 4). Ähnlich gute Übereinstimmung besteht in den Werten des M–C=C-Winkels und des (C=C)<sub>Vinyliden</sub>-Abstands mit denjenigen einer Rutheniumhalogenvinyliden-Verbindung [14].

Die Vinylidenrest-Ebene C(10)–C(9)–I(1) befindet sich in einer Konformation beinahe parallel zum Cp-Ring, (vgl. Interplanarwinkel, Tab. 4), wie sie aufgrund theoretischer Ableitungen zu erwarten ist [15]. Das Cymantrenfragment stimmt mit seinen Strukturparametern sehr weitgehend mit den bisher ermittelten Daten an CpMn(CO)<sub>2</sub>L-Systemen überein [16].

## 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 eignete sich Kieselgel 60 der Firma Merck. 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 durchgeführt. CpMn(CO)<sub>3</sub> wurde nach Lit. [17] erhalten. Die 1-Halogen-3,3-dial-

koxyprop-1-in-Derivate [19] konnten analog der Literatur aus den entsprechenden Propargylaldehyddialkoxyacetal-Verbindungen [18] dargestellt werden. Für  $(OR)_2 = OCH_2CH_2CH_2O$  wurden 1,2-Dibrompropargylaldehyd und 1,3-Dipropanol/*p*-Tolulsulfonsäure in einer Kondensationsreaktion miteinander umgesetzt und anschließend mit KOH zweimal HBr abgespalten. Die Verbindungen 2–4 wurden IR-,  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert.

*Dicarbonylcyclopentadienyl- $\eta^2$ -(1-halogen-3,3-dialkoxyprop-1-in) mangan (5–7)*

2 g (9.8 mmol) Tricarbonylcyclopentadienylmangan werden in Ether bei  $-25^\circ C$  etwa 4 h lang bestrahlt. Zu der roten Lösung gibt man jeweils 10 mmol der Liganden 2–4 und lässt unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Es wird von unlöslichen Bestandteilen über Kieselgur abfiltriert, das Filtrat bis zur Trockene am Hochvakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit Petrolether extrahiert und der Extrakt an Kieselgel chromatographiert. Mit Petrolether wird nicht umgesetztes  $CpMn(CO)_3$  abgetrennt, bevor man eine orange Zone mit Petrolether/Ether (24/1) eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Pentan bei  $-80^\circ C$  isoliert man die Verbindungen 5, 6b, c und 7b,c als kristalline Produkte, 6a und 7a stellen orangefarbene Öle dar.

**5** 1.02 g (30%). Gef.: C, 48.49; H, 3.76.  $C_{13}H_{12}O_4Mn$  (322.62) ber.: C, 48.39; H, 3.74%. MS:  $m/e = 322 [M]^+$ ; 294  $[M - Co]^+$ ; 266  $[M - 2CO]^+$ ; 231  $[M - Cl, 2CO]^+$ ; 208  $[M - CO, CH(OCH_3)_2]^+$ .

**6a** 1.19 g (32%).

**6b** 1.05 (28%). Gef.: C, 45.35; H, 5.13.  $C_{14}H_{16}BrMnO_4$  (38.12) ber.: C, 43.89; H, 4.20%. MS:  $m/e = 383 [M]^+$ ; 355  $[M - CO]^+$ ; 327  $[M - 2CO]^+$ .

**6c** 0.75 g (21%). Gef.: C, 42.56; H, 3.38.  $C_{13}H_{12}O_4MnBr$  (367.07) ber.: C, 42.53; H, 3.57%. MS:  $m/e = 367 [M]^+$ ; 339  $[M - CO]^+$ ; 311  $[M - 2CO]^+$ ; 256  $[M - C \equiv CHC(OR)_2]^+$ .

**7a** 0.73 g (18%).

**7b** 1.68–2.31 g (40%–55%). Gef.: C, 39.16; H, 3.87.  $C_{14}H_{16}IMnO_4$  (430.11) ber.: C, 39.09; H, 3.74%.

**7c** 0.73–1.02 g (18–25%). Gef.: C, 37.59; H, 2.99.  $C_{13}H_{12}IMnO_4$  (414.07) ber.: C, 37.70; H, 2.92%. MS:  $m/e = 414 [M]^+$ ; 358  $[M - 2CO]^+$ .

*Dicarbonylcyclopentadienyloddialkoxyethylvinylidenmangan (8)*

(a) Rührt man die Verbindung 7 in Pentan über Nacht bei Raumtemperatur so findet ein Farbumschlag der Lösung von orange nach grün statt. (Längeres Rühren als 24 h führt zur vollständigen Zersetzung der Komplexe 7 und 8). Man filtriert vom entstandenen Niederschlag ab und chromatographiert die Lösung auf Kieselgel. Mit Petrolether/Ether (24/1) können die Verbindungen 7 teilweise zurückgewonnen werden. Mit einer Mischung aus Petrolether/Ether (4/1) – eluiert man eine grüne Zone der Verbindungen 8, die aus Pentan bei  $-80^\circ C$  umkristallisiert wird. In Lösung zersetzen sich die Verbindungen 8 bei Raumtemperatur sehr schnell. Auch im Feststoff kann eine Zersetzungsreaktion (Farbumschlag grünbraun) beobachtet werden.

(b) Die Verbindungen 8 werden zusammen mit den Verbindungen 7 durch direkte Umsetzung der Ioddialkoxypropin-Derivate mit dem Dicarbonylcyclopentadienylethermangan-Komplex erhalten werden, wenn man nach Erwärmen auf Raumtemperatur die Reaktionslösung weitere 12–15 h rührt (siehe Darstellung der

Verbindungen 5–7). Die Ausbeute von 7 und 8 variiert dabei. Durch Chromatographie nach (a) kann man dann zunächst die Verbindungen 7 und anschliessend die Verbindungen 8 isolieren.

**8a** 0.15 g (30%). Gef.: C, 35.84; H, 3.11.  $C_{12}H_{12}IMnO_4$  (402.05) ber.: C, 35.84; H, 3.00%. MS:  $m/e = 402 [M]^+$ ;  $370 [M - CH_3OH]^+$ ; (FAB).

**8b** 0.21 g (42%). Gef.: C, 39.08; H, 3.82;  $C_{14}H_{16}IMnO_4$  (430.11) ber.: C, 39.09; H, 3.74%. MS:  $m/e = 430 [M]^+$ ,  $374 [M - 2CO]^+$ . (EI).  $m/e = 385 [M - C_2H_5OH]^+$ ; (FAB).

**8c** 0.2 g (40%). Gef.: C, 38.34; H, 3.04.  $C_{13}H_{12}IMnO_4$  (414.07) ber.: C, 37.70; H, 2.92%. MS:  $m/e = 414 [M]^+$ ;  $396 [M - 2CO]^+$ ; (EI).  $m/e = 414 [M]^+$ ;  $338 [M - C_3H_8O_2]^+$  (FAB).

## Literatur

- 1 Ch. Löwe, H.U. Hund und H. Berke, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 2 (a) J. Burgess, M.E. Howden, R.D.W. Kemmitt und N.S. Sridhara, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1978) 1577; (b) A.N. Nesmeyanov, L.G. Makarova, L.G. Vinogradova, V.N. Korneva und N.A. Ustynuk, J. Organomet. Chem., 166 (1979) 217.
- 3 D. Seyferth, J.B. Hoke und D.R. Wheeler, J. Organomet. Chem., 341 (1988) 421.
- 4 (a) B. Cetinkaya, M.F. Lappert, J. McMeeking und D.E. Palmer, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973) 1202; (b) M.I. Bruce, D.A. Harbourne, F. Waugh und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A, (1968) 356; (c) M.I. Bruce, M.G. Humphrey, J.G. Matison, S.K. Roy und A.G. Swincer, Aust. J. Chem., 37 (1984) 1955.
- 5 (a) H. Berke, P. Härter, G. Huttner und J. v. Seyerl, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 1277; (b) H. Berke, P. Härter, G. Huttner und L. Zsolnai, Chem. Ber., 115 (1982) 695; (c) H. Berke, U. Grössmann, G. Huttner und O. Orama, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1759.
- 6 (a) I.T. Horváth, G. Pályi, und L. Marko, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1979) 1054; (b) I.T. Horváth, G. Pályi, L. Markó und G.D. Andreotti, Inorg. Chem., 22 (1983) 1049.
- 7 J.A. Davies, A.A. Pinkerton, R. Syed und M. Vilmer, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1988) 47.
- 8 J. Silvestre und R. Hoffmann, Helv. Chim. Acta, 68 (1985) 1461.
- 9 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53683, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- 10 G. Sheldrick, Programmsystem SHELXTL, Revision 4, Göttingen 1983.
- 11 M.I. Bruce und A.G. Swincer, Adv. Organomet. Chem., 22 (1983) 59.
- 12 H. Berke, G. Huttner und J. von Seyerl, J. Organomet. Chem., 218 (1981) 193.
- 13 (a) H. Umland und U. Behrens, J. Organomet. Chem., 273 (1984) C39; (b) N.E. Kolobova, O.S. Zhvanko, L.L. Ivanov, A.S. Batsanov und Yu. T. Struchkov, J. Organomet. Chem., 302 (1986) 235.
- 14 M.I. Bruce, M.G. Humphrey, G.A. Koutsantonis und B.K. Nicholson, J. Organomet. Chem., 296 (1985) C47.
- 15 B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und D.L. Lichtenberger, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 585.
- 16 K.G. Caulton, Cood.Chem. Rev., 38 (1981) 1.
- 17 In: G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie Bd III, S. 1866, F. Enke, Stuttgart, 1981.
- 18 (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., 36 (1912) 34; (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, Tetrahedron Lett., 51 (1976) 4723; (h) A. Gorgues, A. Le Coq, G. Saucy und P.S. Manchand, Org. Synth., 59, 10; (i) Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes Studies in Organic Chemistry 8, L. Brandsma und H.D. Verkruijsse, Elsevier Scientific, Publishing Company, Amsterdam, 1981, S. 148; (j) M.M. Kreevoy, H.B. Charman und D.R. Vinard, J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 1978.
- 19 (a) A. Gorgues, C.R. Acad. Sc. Paris C, 265 (1967) 1130; (b) E. Lagset, P. Klaboe, E. Klosters-Jensen, S.J. Cyvin und F.M. Nicolaisen, Spectrochim. Acta, 29A (1973) 17; (c) L.I. Zhakarín, Dokl. Akad. Nauk USSR, 105 (1955) 985.