

JOM 23468

Synthese und Struktur zweikerniger Cyclopentadienyltricarboxylmangan-Komplexe vom Typ $(\text{CO})_3\text{Mn}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-X-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]\text{Mn}(\text{CO})_3$

S. Pitter, G. Huttner, O. Walter und L. Zsolnai

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 23. November 1992)

Abstract

The synthesis of various members of the family of title compounds $(\text{CO})_3\text{Mn}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-X-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]\text{Mn}(\text{CO})_3$ has been achieved by a variety of methods: the mononuclear bridging groups $\text{X} = \text{S}$ (**1a**) and $\text{X} = \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**1b**) have been introduced by standard methods via $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})\text{Mn}(\text{CO})_3$. The dicarbon bridging entities $-\text{MeC}=\text{CMe}-$ and $-\text{MeC}(\text{OH})-(\text{OH})\text{CMe}-$ have been formed by reductive coupling of the corresponding ring acetylated complexes. Reductive coupling of $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{CH}_3(\text{COCH}_3)]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**2a**) under mild conditions with $\text{TiCl}_3/\text{LiAlH}_4$ leads to the corresponding vicinal diol $(\text{CO})_3\text{Mn}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\alpha\text{-CH}_3)]\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\alpha\text{-CH}_3)]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**3**). Under less mild conditions the McMurry type reduction leads to the corresponding olefin $(\text{CO})_3\text{Mn}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\alpha\text{-CH}_3)]\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\alpha\text{-CH}_3)]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**4a**). The olefin is obtained as a mixture of *Z/E*- and *R/S*-isomers; the corresponding four diastereomeric forms of **4a** are separable by capillary gas chromatography. Using the same approach the β -isomer $[\eta^5\text{-}\beta\text{-C}_5\text{H}_3\text{CH}_3(\text{COCH}_3)]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**2b**) yields a mixture of the four isomers of $(\text{CO})_3\text{Mn}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\beta\text{-CH}_3)]\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\beta\text{-CH}_3)]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**4b**). In an analogous way $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-COCH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**5**) is coupled to give the *Z*- (**6a**) and *E*-isomers (**6b**) of $(\text{CO})_3\text{Mn}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4]\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4]\text{Mn}(\text{CO})_3$. The isomers are easily separated by column chromatography. As a binuclear species closely related to the title compounds, $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{CH}_3[\beta\text{-COCH}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)]\text{Cr}(\text{CO})_3\}\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**8**) is obtained by $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -complexation of $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{CH}_3[\beta\text{-COCH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)]\}\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**7**). All the compounds have been characterised by the usual spectroscopic and analytical techniques. In addition the compounds **1a**, **1b**, **2a**, the *meso*-form of **3**, **3a**, **6a**, **6b** and **8** have been characterised by X-ray analyses.

Zusammenfassung

Die Synthese verschiedener Vertreter aus der Familie der Titelverbindungen $(\text{CO})_3\text{Mn}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-X-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]\text{Mn}(\text{CO})_3$ konnte mit verschiedenen Methoden erreicht werden: die einkernigen Brückengruppen $\text{X} = \text{S}$ (**1a**) und $\text{X} = \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**1b**) wurden nach Standardverfahren über $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})\text{Mn}(\text{CO})_3$ eingeführt. Die Dikohlenstoffbrücken $-\text{MeC}=\text{CMe}-$ und $-\text{MeC}(\text{OH})-(\text{OH})\text{CMe}-$ wurden über die reduktive Kupplung der entsprechend ringacetylierten Komplexe aufgebaut. Die reduktive Kupplung von $[\eta^5\text{-}\alpha\text{-C}_5\text{H}_3\text{CH}_3(\text{COCH}_3)]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**2a**) mit $\text{TiCl}_3/\text{LiAlH}_4$ führt unter milden Bedingungen zum vicinalen Diol $(\text{CO})_3\text{Mn}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\alpha\text{-CH}_3)]\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\alpha\text{-CH}_3)]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**3**). Unter weniger milden Bedingungen führt die McMurry-Reaktion zum entsprechenden Olefin **4a**. Das Olefin wird als eine Mischung der *Z/E*- und *R/S*-Isomeren erhalten; die vier diastereomeren Formen von $(\text{CO})_3\text{Mn}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\alpha\text{-CH}_3)]\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\alpha\text{-CH}_3)]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**4a**) lassen sich durch Kapillar-Gaschromatographie trennen. Mit derselben Methodik wird aus dem β -Isomer $[\eta^5\text{-}\beta\text{-C}_5\text{H}_3\text{CH}_3(\text{COCH}_3)]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**2b**) das Gemisch der vier Diastereomeren von $(\text{CO})_3\text{Mn}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\beta\text{-CH}_3)]\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\beta\text{-CH}_3)]\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**4b**) erhalten. Analog wird $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-COCH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**5**) zum Gemisch der *Z*- (**6a**) und *E*-Isomeren (**6b**) von $(\text{CO})_3\text{Mn}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4]\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4]\text{Mn}(\text{CO})_3$ gekuppelt. Die Isomeren lassen sich durch Säulenchromatographie einfach trennen. Als ein mit den Titelverbindungen eng verwandter zweikerniger Komplex wird $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{CH}_3[\beta\text{-COCH}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)]\text{Cr}(\text{CO})_3\}\text{Mn}$

Correspondence to: Prof. Dr. G. Huttner.

(CO)₃ (**8**) durch Cr(CO)₃-Komplexierung von {η⁵-C₅H₃CH₃[β-COCH₂(C₆H₅)]Mn(CO)₃ (**7**) dargestellt. Alle Verbindungen werden durch die üblichen spektroskopischen und analytischen Techniken charakterisiert. Die Komplexe **1a**, **1b**, **2a**, die *meso*-Form von **3**, **3a**, **6a**, **6b** und **8** werden zusätzlich strukturanalytisch charakterisiert.

1. Einleitung

In der massenspektrometrischen Untersuchung des Arsiniden-Komplexes Cp'(CO)₂Mn=As(Cl)=Mn(CO)₂Cp' [1,2] (Cp' = η⁵-C₅H₄CH₃) war die Bildung eines Kations der Zusammensetzung [Cp'Mn(CO)₂]₂As⁺ beobachtet worden; dieses Ion erwies sich in der Gasphase als äußerst reaktiv; Messungen unter Bedingungen der Chemischen Ionisation wiesen darauf hin, daß das aus Arsiniden-Komplexen entstandene [Cp'Mn(CO)₂]₂As⁺ Reaktionen mit dem Reaktandgas einging, die sich nicht in die übliche Systematik von Fragmentierungsprozessen dieser Ionisierungsmethode einfügen [3]. Es war andererseits gelungen, das Dimanganaarsacumuloniumion Cp'(CO)₂Mn=As=Mn(CO)₂Cp'⁺ in Form verschiedener Salze in Substanz zu erhalten und vollständig zu charakterisieren [4]. Die zentrale Einheit Mn=As=Mn ist linear gebaut, die As-Mn-Abstände sind sehr kurz; Struktur und Reaktivität weisen Cp'(CO)₂Mn=As=Mn(CO)₂Cp'⁺ als eine Verbindung vom Cumulentypp aus. Dementsprechend bereitwillig reagiert dieses Ion mit Nucleophilen [5]. Eine Reaktivität dagegen, wie sie für das in der Gasphase erzeugte [Cp'Mn(CO)₂]₂As⁺ beobachtet wurde, zeigt das lineare Cumuloniumion nicht. Als Hypothese zur Deutung der so unterschiedlichen Reaktivitäten von linearem Cp'(CO)₂Mn=As=Mn(CO)₂Cp'⁺ und in der Gasphase erzeugtem [Cp'Mn(CO)₂]₂As⁺ lag die Annahme nahe, daß das in der Gasphase aus Cp'(CO)₂Mn=As(Cl)=Mn(CO)₂Cp' gebildete [Cp'Mn(CO)₂]₂As⁺ eine gewinkelte Mn-As-Mn-Einheit enthalten könne und somit einen am Arsen stark ungesättigten, carbenoiden Charakter aufweisen würde.

Wir wollten versuchen, diese Hypothese durch präparativ-chemische Experimente zu überprüfen, wobei wir den Ansatzpunkt darin sahen, die Cyclopentadienylringe der beiden As-ständigen RCp(CO)₂Mn-Einheiten (R = H, CH₃) miteinander zu verknüpfen, um so die Abwinkelung der Mn-As-Mn-Einheit sterisch zu erzwingen. Zu diesem Zweck haben wir ver-

schiedene Wege zum Aufbau ringverknüpfter Komplexe (CO)₃Mn[(η⁵-C₅H₄)-X-(η⁵-C₅H₄)]Mn(CO)₃ mit verschiedenen Brückenbausteinen X (X = S, Si(C₆H₅)₂, MeC=CMe, MeC(OH)-(OH)CMe) untersucht. Wir berichten hier über die dabei erhaltenen Ergebnisse.

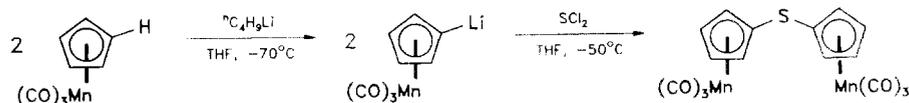
2. Komplexe de Typs (CO)₃Mn[(η⁵-C₅H₄)-X-(η⁵-C₅H₄)]Mn(CO)₃ mit X = S, Si(C₆H₅)₂

Zum Aufbau von Komplexen, in denen ringverbrückte Cyclopentadienyl-Einheiten als μ₂-Liganden gebunden sind, bieten sich zwei grundsätzlich verschiedene Verfahren an:

(i) Die verbrückten Cyclopentadienyl-Liganden werden mit Methoden der organischen Chemie hergestellt und anschließend mit geeigneten Metallsalzen zu Verbindungen umgesetzt, in denen die zwei miteinander verbrückten Cyclopentadienyl-Liganden als π-Liganden wirken. Dieser Weg wird vor allem zum Aufbau von Ansa-Metallocen-Derivaten eingesetzt und hat durch die Arbeiten von Brintzinger et al. starkes, unter anderem auch industriell-technologisches Interesse hervorgerufen [6].

(ii) Für den Fall, daß sich η⁵-gebundene Cyclopentadienylringe in Cyclopentadienyl-Metall-Komplexen ohne Zersetzung funktionalisieren lassen, können die neu eingeführten Funktionen zum Aufbau der Brückeneinheit eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind etwa die Metallierung von Komplex-gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden und deren Umsetzung mit bivalenten Elektrophilen [7] oder auch die Acylierung von Komplex-gebundenen Cyclopentadienyl-Einheiten und die Verwendung der so neu aufgebauten Keto-Funktionen für die Bildung einer Brückenfunktion [8].

Methode (i) wurde bisher in der Chemie von Cp(CO)₃Mn kaum angewendet [9], während über die Bildung der Brückenfunktion nach Alternative (ii) mehrfach berichtet wurde [10]. Letztere schien *a priori* für unser Vorhaben besser geeignet, und wir haben in



1a

Schema 1. Synthese von **1a** [7b].

verschiedenen Varianten der Methode (ii) die zweikernigen ringverbrückten $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ -Derivate **1** bis **6** dargestellt und vollständig charakterisiert. Zum Erlernen der Methodik haben wir zunächst die Verbindung **1a** nach einer Vorschrift von Herberhold und Biersack [7b] hergestellt.

Da die Geometrie von **1a** noch nicht experimentell bestimmt worden war, haben wir für **1a** eine Röntgen-Einkristallstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 1, Tabelle 1 [11]).

Die gefundene Konformation zeigt ebenso wie die beiden $\text{S}-\text{C}(\text{sp}^3)$ -Bindungslängen [$\text{S}-\text{C}(7)$: 176.9 pm, $\text{S}-\text{C}(12)$: 176.7 pm], daß zwischen den beiden Cyclopentadienylringen keine auffallende konjugative Wechselwirkung besteht. Die $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Einheiten sind in beiden Molekülhälften so orientiert, daß jeweils eine Carbonylgruppe [$\text{C}(1)\text{O}(1)$ bzw. $\text{C}(6)\text{O}(6)$, Abb. 1] annähernd in trans-Stellung zum schwefelsubstituierten Ringkohlenstoffatom steht.

Analog zur Darstellung von **1a** wurde bei der Synthese von **1b** vorgegangen; als bivalentes Elektrophil diente $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$.

Die Strukturanalyse von **1b** (Abb. 1, Tabelle 1 [11]) zeigt, daß das Siliciumatom in der Brückenposition nahezu ideal tetraedrisch koordiniert ist. Die Konformationen von **1a** und **1b** unterscheiden sich wesentlich in der Rotationsstellung der beiden $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Einheiten. Während **1a** fast spiegelsymmetrisch gebaut ist—die idealisierte Spiegelebene steht senkrecht zu der von $\text{C}(7)$, S und $\text{C}(12)$ aufgespannten Ebene (Abb. 1, Tabelle 1 [11])—, liegt bei **1b** nur der $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Rest um $\text{Mn}(2)$ in der entsprechenden Position;

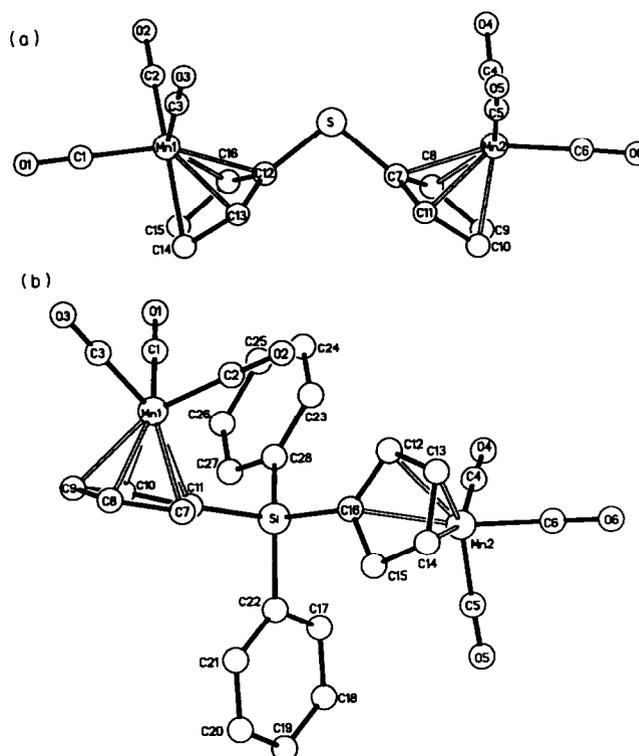


Abb. 1. Molekülstrukturen von (a) **1a**, (b) **1b** [11].

der andere ist um 80° aus dieser Stellung herausgedreht [$\text{C}(11)-\text{Si}-\text{C}(16)-\text{C}(12)$: -88.0° , $\text{C}(10)-\text{C}(11)-\text{Si}-\text{C}(16)$: -162.6° , vgl. Tabelle 1].

Die IR- und NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **1a** und **1b** entsprechen den Erwartun-

TABELLE 1. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) der Strukturen von **1a**, **1b** ^{a,b}

1a		1b	
$\text{C}(\text{Cp})-\text{Mn}$	212.4–214.9	$\text{C}(\text{Cp})-\text{Mn}$	214.0–214.6
$\text{C}(\text{CO})-\text{Mn}$	179.2–180.2	$\text{C}(\text{CO})-\text{Mn}$	178.0–180.0
$\text{C}(\text{CO})-\text{O}(\text{CO})$	113.9–114.8	$\text{C}(\text{CO})-\text{O}(\text{CO})$	114.2–114.9
$\text{C}(\text{Cp})-\text{C}(\text{Cp})$	142.0	$\text{C}(\text{Cp})-\text{C}(\text{Cp})$	142.0
$\text{C}(7)-\text{S}$	176.9(1)	$\text{C}(11)-\text{Si}$	189.1(2)
$\text{C}(12)-\text{S}$	176.7(1)	$\text{C}(16)-\text{Si}$	189.3(2)
		$\text{C}(22)-\text{Si}$	188.2(2)
		$\text{C}(28)-\text{Si}$	187.8(2)
		$\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Ph})$	139.5
$\text{C}(\text{CO})-\text{Mn}-\text{C}(\text{CO})$	91.5–94.1	$\text{C}(\text{CO})-\text{Mn}-\text{C}(\text{CO})$	90.4–92.5
$\text{Mn}-\text{C}(\text{CO})-\text{O}(\text{CO})$	177.0–179.4	$\text{Mn}-\text{C}(\text{CO})-\text{O}(\text{CO})$	178.3–179.8
$\text{C}(\text{Cp})-\text{C}(\text{Cp})-\text{C}(\text{Cp})$	108.0	$\text{C}(\text{Cp})-\text{C}(\text{Cp})-\text{C}(\text{Cp})$	108.0
$\text{C}(7)-\text{S}-\text{C}(12)$	100.1(1)	$\text{C}(11)-\text{Si}-\text{C}(16)$	107.5(1)
		$\text{C}(22)-\text{Si}-\text{C}(28)$	111.3(1)
$\text{C}(11)-\text{C}(7)-\text{S}-\text{C}(12)$	-88.5	$\text{C}(11)-\text{Si}-\text{C}(16)-\text{C}(12)$	-88.0
$\text{C}(7)-\text{S}-\text{C}(12)-\text{C}(13)$	82.7	$\text{C}(10)-\text{C}(11)-\text{Si}-\text{C}(16)$	-162.6
		$\text{C}(21)-\text{C}(22)-\text{Si}-\text{C}(28)$	-140.9
		$\text{C}(22)-\text{Si}-\text{C}(28)-\text{C}(23)$	-143.3

^a Abweichung in Einheiten der jeweils letzten angegebenen Dezimalen in Klammern.

^b Verfeinerung der Cyclopentadienyl- und Phenylringe als "rigid group".

gen (Tabelle 6). Insbesondere entsprechen die für **1a** erhaltenen Daten den Literaturangaben [7b].

Dem ursprünglichen Ziel entsprechend wurde auch versucht, aus **1b** den verbrückten "Arsiniden"-Komplex $(C_6H_5)_2Si[\eta^5-C_5H_4(CO)_2Mn]_2AsCl$ darzustellen, um später aus diesem durch Chlorid-Abstraktion das Kation $(C_6H_5)_2Si[\eta^5-C_5H_4(CO)_2Mn]_2As^+$ zu erzeugen (vgl. Lit. [2]). Analog zur literaturbekannten Synthese von $[CpMn(CO)_2]_2AsCl$ [2,13] wird **1b** in der ersten Stufe in Tetrahydrofuran (THF) bestrahlt. Der gewünschte Ersatz von je einem Carbonyl-Liganden an jedem $Mn(CO)_3$ -Fragment von **1b** durch einen THF-Liganden läßt sich nur sehr unvollkommen verwirklichen: **1b** zersetzt sich beim Bestrahlen seiner THF-Lösung selbst bei $-50^\circ C$ bereits innerhalb von 20 min weitgehend unter Bildung unlöslicher, brauner, nicht näher identifizierter Produkte, so daß seine Bestrahlung nach 15 min abgebrochen werden muß. Die dabei anfallenden roten Lösungen zeigen ν_{CO} -Banden sowohl für $RCp(CO)_3Mn$ -Gruppen ($2014, 1935\text{ cm}^{-1}$) als auch für $RCp(CO)_2Mn(THF)$ ($1908, 1848\text{ cm}^{-1}$). Die Umsetzung dieser Lösung mit $AsCl_3$ führt nach dem Entfernen des Lösungsmittels zu Produkten, die sich mit rotvioletter Farbe in Dichlormethan und THF lösen. Während die Farbe auf eine Bildung von Arsiniden-Komplexen hindeutet, gelingt es nicht, aus dem Substanzgemisch reine Stoffe durch gezielte Kristallisation und/oder Chromatographie abzutrennen. In den ν_{CO} -IR-Spektren der rotvioletten Substanzen findet man Banden für $RCpMn(CO)_3$ sowie auch solche Banden ($2016, 1996, 1960, 1937, 1921\text{ cm}^{-1}$), wie sie für "Arsiniden"-Komplexe mit $RCpMn(CO)_2$ als Komplexfragment charakteristisch sind (vgl. $Cp'(CO)_2Mn \rightleftharpoons AsCl \rightleftharpoons Mn(CO)_2Cp'$ [13]).

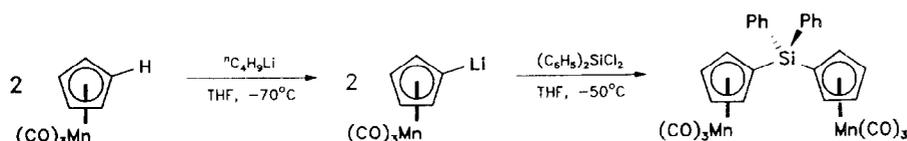
Diese Ergebnisse deuteten darauf hin, daß die Bildung von "Arsiniden"-Komplexen durch die Verbrückung zweier $CpMn(CO)_2$ -Fragmente nicht grundsätzlich behindert wird. In der Hoffnung, mit anderen Brückenbausteinen als $(C_6H_5)_2Si$ eindeutigerer Reaktionsergebnisse zu erhalten, wurde nun versucht, zweikernige, ringverbrückte Komplexe $(CO)_2Mn[(\eta^5-C_5H_4)-X-(\eta^5-C_5H_4)]Mn(CO)_3$ als Ausgangsstoffe herzustellen, in denen die Brückengruppe X aus zwei Kohlenstoffeinheiten aufgebaut ist.

3. Reduktive Kupplung von Acetylgruppen in $(\eta^5-C_5H_4-COMe)Mn(CO)_3$

Als Möglichkeit für den Aufbau einer Dikohlenstoffbrücke zwischen zwei $(CO)_3Mn(\eta^5-C_5H_4)$ -Einheiten wurde die reduktive Kupplung von [(Tricarbonylmangan(cyclopentadienyl)]-methylketon aus- gesucht, die nach klassisch-organischen Verfahren bereits früher erfolgreich durchgeführt worden war [14]. Es sollte hier versucht werden, solche Keto-Verbindungen mit $TiCl_3$ /Reduktionsmittel nach McMurry [15] direkt in die Olefine zu überführen. Während unserer Untersuchungen zu diesem Thema wurden wir von der Richtigkeit des gewählten Ansatzes zusätzlich dadurch überzeugt, daß in der verwandten Chemie des $(\eta^5-C_6H_5R')Cr(CO)_3$ ($R' = COMe, COEt, CO^iBu$) analoge Kupplungsversuche zum Erfolg geführt hatten [16] und daß die vorgesehene Methodik auch für nicht komplexgebundene Acyl-Cyclopentadienylanionen vor kurzem von Burger und Brintzinger erfolgreich eingesetzt worden war [17]. Um die Syntheseschritte zu optimieren, haben wir zu Anfang als Ausgangssubstanz das leicht verfügbare $Cp'Mn(CO)_3$ verwendet; die stereochemischen Komplikationen, die als Folge der Methylsubstitution des Cyclopentadienylringes auftreten, schienen uns durch die leichte Zugänglichkeit von $Cp'Mn(CO)_3$ aufgewogen.

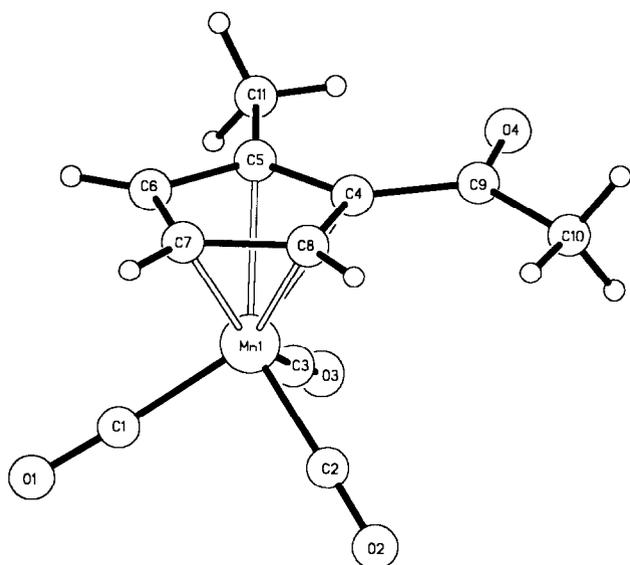
4. Synthese und Trennung der 1,2- und 1,3-Isomere von $[\eta^5-C_5H_3CH_3(COCH_3)]Mn(CO)_3$

Die Friedel-Crafts-Acylierung von $Cp'Mn(CO)_3$ mit $MeCOCl/AlCl_3$ ist als eine in guten Ausbeuten verlaufende Reaktion schon länger beschrieben [18]. Das Produkt entsteht dabei als das Gemisch zweier Isomere **2a** und **2b**, deren direkte präparative Trennung bisher nicht beschrieben worden war. Über die Trennung ähnlicher Isomergemische durch Kristallisation und/oder Destillation war gelegentlich berichtet worden [19]. Ebenso war auch die indirekte Trennung der Isomeren **2a** und **2b** über eine vorhergehende, mehrfache Derivatisierung Gegenstand einiger Unter-



Schema 2. Synthese von **1b**.

1b

Abb. 2. Molekülstruktur von **2a** [11].

suchungen zur optischen Isomerie von Metallocenen [20].

Das Isomerengemisch **2** kann sehr effektiv durch MPLC in kristallines **2a** und als Öl anfallendes **2b** aufgetrennt werden. Durch die Messung der optischen Rotation von Lösungen, die durch das Auflösen jeweils eines einzelnen Kristalls von **2a** hergestellt worden waren, wurde nachgewiesen, daß kristallines **2a** als Racemat vorliegt: Alle gemessenen Drehwerte waren null. Die Röntgenstrukturanalyse von **2a** bestätigt dieses Ergebnis: **2a** kristallisiert in der nicht chiralen Raumgruppe $P2_1/n$.

Die gefundene Struktur (Abb. 2, Tabelle 2 [11]) weist die typischen Merkmale dieser Art von Halbsandwich-Komplexen auf. Das π -System des Acetyl-

TABELLE 2. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) der Verbindung **2a**^{a,b}

C(Cp)–Mn	212.6– 215.3	C(CO)–Mn	178.4– 179.2
C(CO)–O(CO)	114.7– 115.4	C(Cp)–C(Cp)	142.0
C(4)–C(9)	147.6(4)	C(5)–C(11)	151.6(5)
C(9)–C(10)	150.9(6)	C(9)–O(4)	120.8(5)
C(CO)–Mn–C(CO)	91.0– 94.1	Mn–C(CO)–O(CO)	177.0– 179.4
C(Cp)–C(Cp)–C(Cp)	108.0	C(4)–C(9)–O(4)	120.9(4)
C(8)–C(4)–C(9)–C(10)	5.0		

^a Abweichung in Einheiten der jeweils letzten angegebenen Dezimalen in Klammern.

^b Verfeinerung der Cyclopentadienylringe als "rigid group".

substituenten liegt parallel zur Ringebene des Cyclopentadienylrings (Abb. 2). IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten für die Komplexe **2a** und **2b** stimmen mit der jeweils angenommenen Struktur in allen Teilen überein (vgl. Tabelle 6, spektroskopische Daten).

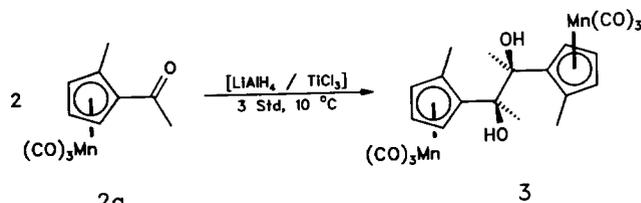
5. Reduktive Kupplungen von **2a** zum Diol **3**: $(\text{CO})_3\text{Mn}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\alpha\text{-CH}_3)]\text{C}(\text{OH})(\text{C-H}_3)\text{-C}(\text{OH})\text{C-H}_3][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\alpha\text{-CH}_3))\text{Mn}(\text{CO})_3$

Die Reduktion von $(\eta^5\text{-CH}_5\text{H}_4\text{-COR})\text{Mn}(\text{CO})_3$ unter Bildung des entsprechend metallorganisch substituierten Pinakols ist seit langem bekannt [14]. Das aus der Acetylverbindung gewonnene Pinakol kann zum metallorganisch substituierten Butadien $(\text{CO})_3\text{Mn}[(\eta^5\text{-CH}_5\text{H}_4)]\text{C}(\text{=CH}_2)\text{-C}(\text{=CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]\text{Mn}(\text{CO})_3$ dehydratisiert werden; die katalytische Hydrierung dieses Diens bildet einen alternativen und präparativ nicht unergiebigem Zugang zu olefinisch verbrückten Zweikernkomplexen **6** [14b]. Ein Vergleich des für das so erhaltene metallorganisch substituierte Olefin angegebenen Schmelzpunktes mit dem von authentischem **6a** bzw. **6b** (Tabelle 7) zeigt, daß auf dem in der Literatur beschriebenen Weg [14b] offenbar das *E*-Isomere **6a** ausschließlich gebildet wird. Die katalytische Hydrierung der Dien-Vorstufe an Pd/C macht dieses Ergebnis verständlich.

Um die Bedingungen zu erarbeiten, die für die Synthese von **6** auf dem Weg über die McMurry-Reaktion [15] von **5** erforderlich sind, wurde diese Reaktion zuerst am Methylderivat **2a** untersucht.

2a reagiert mit $\text{TiCl}_3/\text{LiAlH}_4$ in THF unter milden Bedingungen und bei kurzen Reaktionszeiten (vgl. exp. Teil) in guter Ausbeute zum Pinakol **3**.

Ein Molekül, das aus vier chiralen Einheiten aufgebaut ist, kann grundsätzlich in $2^n = 16$ stereoisomeren Formen vorliegen. Da bei **3**, wegen der jeweils in Paaren auftretenden chiralen Bausteine, manche dieser Formen durch diese zusätzliche Symmetrie identisch werden, treten die Enantiomerenpaare *SRRR*/*RSSS* sowie *RSRR*/*SRSS* jeweils mit doppeltem Gewicht auf; die Enantiomerenpaare *RRRR*/*SSSS* bzw. *RSSR*/*SRRS* haben demgegenüber ebenso wie die *Meso*-Formen *SSRR* und *SRSR* jeweils einfaches Gewicht.

Schema 3. Synthese von **3**.

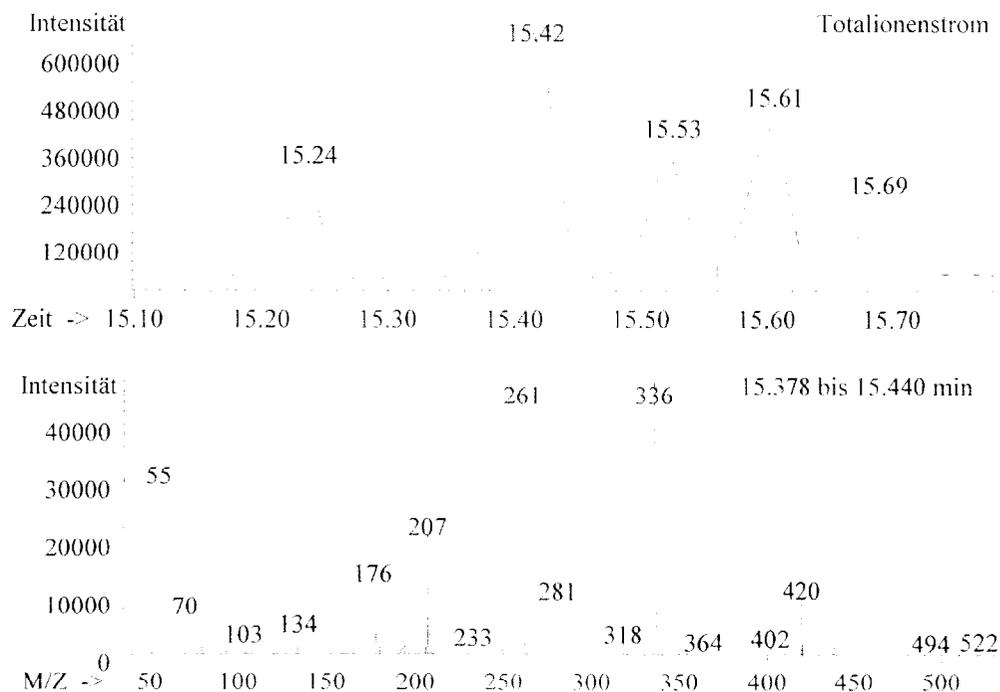


Abb. 3. Gaschromatogramm des Isomerengemisches **3** und Massenspektrum der Hauptfraktion.

Das so für **3** erwartete Gemisch der sechs diastereomeren Formen läßt sich von den Reaktionsrückständen durch Chromatographie an Kieselgel mit Toluol/ ⁿPentan abtrennen; eine Auftrennung dieses Gemisches in die einzelnen Diastereomere läßt sich dabei nicht erreichen. Dagegen gelingt die gaschromatographische Auftrennung an Kapillarsäulen vergleichsweise einfach. Das nach der säulenchromatographischen Vorreinigung erhaltene Isomerengemisch **3** wird in Dichlormethan aufgenommen; die Lösung wird für die GC-MS-Analyse direkt eingespritzt (Abb. 3).

Nach ca. 15 Min, bei R_{rel} -Werten zwischen 1.747 und 1.801 (vgl. Tabelle 8) beobachtet man fünf Signale, deren jedem aufgrund der massenspektrometrischen Analyse eindeutig eine Verbindung der Konstitution **3** zugeordnet werden kann. Vier dieser fünf Signale sind etwa gleich intensiv (Abb. 3). Die Intensität des Signals bei $R_{rel} = 1.768$ ($t_R = 15.42$ Min, Abb. 3) legt nahe, daß sich das sechste, eigentlich erwartete Signal unter diesem verbirgt.

Nachdem alle Versuche gescheitert waren, durch Kristallisation aus Lösungen des als Öl anfallenden Gemisches **3** einzelne Isomere präparativ abzutrennen, wurde das ölige Substanzgemisch **3** bei -30°C über vier Wochen ohne Lösungsmittel zur Kristallisation gestellt. Bei einem dieser Experimente konnten

Kristalle der *Meso*-Form von **3**, des Komplexes **3a**, erhalten werden.

Die Strukturanalyse von **3a** belegt den in Abb. 4 dargestellten inversionssymmetrischen Molekülbau. Nach der von T.E. Sloan vorgeschlagenen Nomenklatur [21] ist die gefundene *Meso*-Verbindung **3a** das *SSRR*-Isomere. Die Substituenten an den Brücken-

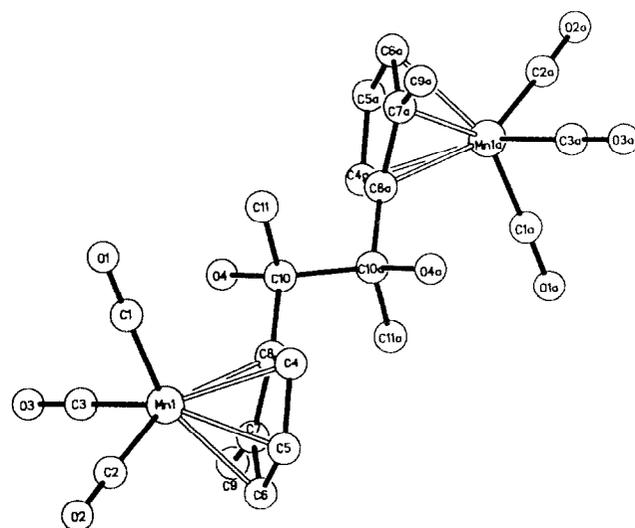


Abb. 4. Molekülstruktur von **3a** [11].

TABELLE 3. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) der Verbindung **3a**^{a,b}

C(Cp)–Mn	214.0–215.5	C(CO)–Mn	177.2–180.1
C(CO)–O(CO)	113.9–116.0	C(Cp)–C(Cp)	142.0
C(8)–C(10)	152.5(6)	C(10)–C(10a)	158.3(11)
C(10)–C(11)	146.4(7)	C(10)–O(4)	145.9(6)
C(CO)–Mn–C(CO)	91.9–92.9	Mn–C(CO)–O(CO)	178.1–179.0
C(Cp)–C(Cp)–C(Cp)	108.0	C(8)–C(10)–C(11)	109.8(4)
C(11)–C(10)–O(4)	108.4(5)	C(8)–C(10)–O(4)	110.4
		C(8)–C(10)–C(10a)	109.7
C(4)–C(8)–C(10)–C(10a)	87.1		

^a Abweichung in Einheiten der jeweils letzten angegebenen Dezimalen in Klammern.

^b Verfeinerung der Cyclopentadienylringe als "rigid group".

kohlenstoff C(10) und C(10a) stehen jeweils streng in ⁵trans-Stellung zueinander (Inversionssymmetrie!).

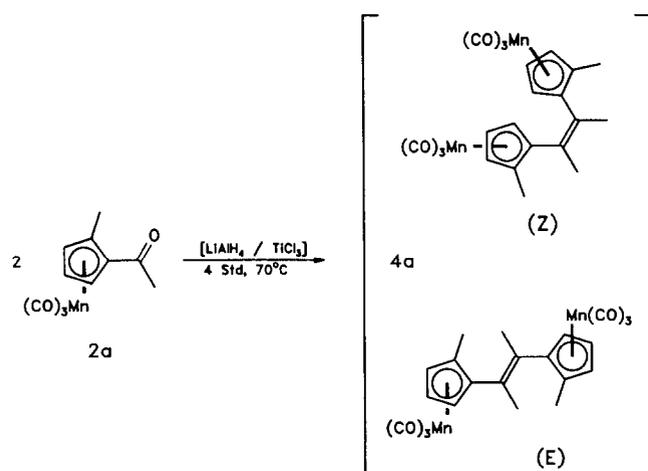
6. Reduktive Kupplungen von **2** zu den Olefinen **4**: (CO)₃Mn[(η⁵-C₅H₃(α-CH₃))]C(CH₃)=C(CH₃)[(η⁵-C₅H₃(α-CH₃))]Mn(CO)₃ (**4a**); (CO)₃Mn[(η⁵-C₅H₃(β-CH₃))]C(CH₃)=C(CH₃)[(η⁵-C₅H₃(β-CH₃))]Mn(CO)₃ (**4b**)

Wenn bei der reduktiven Kupplung von **2a** mit TiCl₃/LiAlH₄ unter weniger milden Bedingungen gearbeitet wird (Rückfluß, vier Stunden), so bildet sich in guter Ausbeute **4a** (Schema 4), das als Gemisch der vier diastereomeren Formen vorliegt, die aus der Z/E-Isomerie zusammen mit der Chiralität der metallorganischen Gruppen resultieren.

Zum Nachweis der Komponenten, aus denen sich das analysenreine Isomerengemisch **4a** zusammensetzt, eignet sich das ¹H-NMR-Spektrum, das für **4a** im

Bereich der CH₃-Resonanzen zwischen δ = 1.3 und δ = 1.8 acht Signale (Tabelle 6) ergibt (in jedem Isomer gibt es zwei verschiedene Methylgruppen!). Im ¹³C-NMR-Spektrum (Tabelle 6) fallen die Signale der C-Atome chemisch ähnlicher Gruppen zum Teil übereinander. Am aufschlußreichsten ist der Bereich zwischen δ = 100 und δ = 110 (vgl. Tabelle 6), in dem die ipso-Kohlenstoffatome der Cyclopentadienylringe ihre Resonanz zeigen. Man kann fünf von insgesamt acht erwarteten Signalen dieser Art separieren. Die GC-MS-Analyse von **4a** belegt, daß **4a** wie erwartet vier Diastereomere enthält. Im Bereich der R_{rel}-Werte von 1.594 bis 1.649 (vgl. Tabelle 8) beobachtet man vier Fraktionen, für die die MS-Analyse die Konstitution **4a** sowohl jeweils für das Molekülion als auch für dessen Decarbonylierungsprodukte bestätigt. Die drei Isomere bei den größeren R_{rel}-Werten treten in annähernd gleicher Menge auf; das bei kleinstem R_{rel}-Wert beobachtete Isomer tritt demgegenüber etwa in eineinhalbfacher Menge auf. Die gleichen Mengenverhältnisse lassen sich auch dem ¹H-NMR-Spektrum entnehmen. Zwei der insgesamt acht Methylgruppensignale von **4a** lassen sich aufgrund dieser Konzentrationsunterschiede dem Diastereomeren zuordnen, das im GC bei R_{rel}-Wert = 1.594 erscheint: die CH₃-Resonanzen bei 1.79 und 1.33 ppm sind deutlich intensiver als die übrigen sechs.

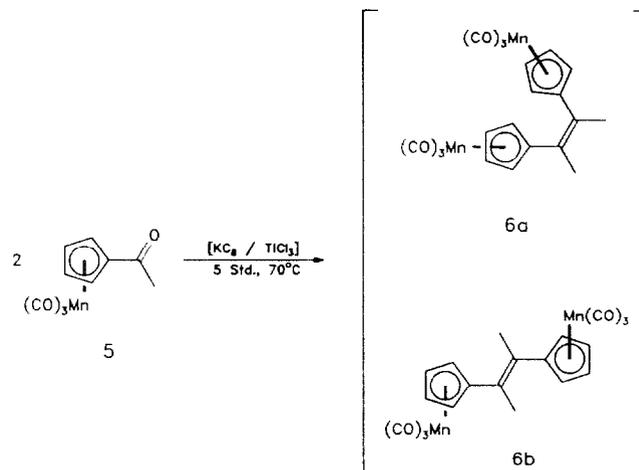
Mit der gleichen Methode, mit der **2a** in **4a** übergeführt werden kann, wird aus **2b** das Isomerengemisch **4b** erhalten (vgl. Schema 4). Für **4b** sind wieder wie für **4a** vier diastereomere Formen möglich; die GC-MS-Analyse des als Feststoff erhaltenen, analysenreinen **4b** belegt, daß alle vier Diastereomere gebildet werden. Zwischen R_{rel}-Werten von 1.580 und 1.692 (vgl. Tabelle 8) treten vier Fraktionen auf, denen massenspektrometrisch eindeutig die Konstitution von **4b** [(CO)₃Mn[η⁵-C₅H₃(CH₃))]C(CH₃)₂ zugeordnet werden kann. Die GC-Analyse zeigt, daß bei **4b** die vier Diastereomeren im Verhältnis von 1:0.86:0.12:0.78 entstehen. Einen Anhaltspunkt für die Deutung dieses Ergebnisses im Vergleich mit dem für die Bildung von **4a** gefundenen kann man in der Struktur von Edukten und Produkten sehen. In **2a** bzw. **4a** sind die Cyclopentadienylringe in α-Stellung zum Acetyl- (**2a**) bzw. Alkenylsubstituenten (**4a**) methyliert. Die ringständigen Methylgruppen sind somit relativ nahe am Reaktionszentrum. Bei **2b** bzw. **4b** stehen die ringständigen Methylsubstituenten in β-Stellung; hier besteht offenbar ein anderer Einfluß auf die Selektion bestimmter Reaktionskanäle, der letztlich zu einer andersartigen Produktverteilung führt. Die für **4a** und **4b** beobachtete Verteilung der Diastereomere ist allerdings auch eher zufällig, da die McMurry-Reaktion je nach Art der als Edukt eingesetzten Carbonylverbin-

Schema 4. Synthese von **4a**.

dungen unterschiedliche und unter Umständen stark von einem 1:1-Verhältnis abweichende *E/Z*-Isomerenverhältnisse ergibt [15]. Die Zuordnung von *E*- und *Z*-Isomeren zu den gaschromatographisch getrennten Fraktionen von **4a** und **4b** muß offen bleiben, wenngleich die GC-MS-Analyse von **6** (vgl. experimenteller Teil) nahelegt, daß die *Z*-Isomere unter den eingesetzten GC-Bedingungen kürzere Retentionszeiten aufweisen. Dies würde zumindest für das Chromatogramm von **4b** nahelegen, daß es sich bei den ersten zwei Fraktionen, die durch eine relativ große Differenz der Retentionszeiten von den letzten beiden getrennt sind, um die *Z*-Isomere (*d*-, *l*- und *Meso*-) handelt. Das ¹H-NMR-Spektrum von **4b** zeigt im Bereich der CH₃-Resonanzen die erwarteten acht Signale. Im ¹³C-NMR-Spektrum lassen sich im Bereich der *ipso*-Ringkohlenstoff-Resonanzen zwischen 95 ppm und 110 ppm immerhin sieben der erwarteten acht Signale auflösen.

7. Reduktive Kupplung von **5** zu den Olefinen **6**: *Z*-(CO)₃Mn[η⁵-C₅H₄]C(CH₃)=C(CH₃)[η⁵-C₅H₄]Mn(CO)₃ (**6a**); *E*-(CO)₃Mn[η⁵-C₅H₄]C(CH₃)=C(CH₃)[η⁵-C₅H₄]Mn(CO)₃ (**6b**)

Nachdem die Gangbarkeit des zur Synthese Cyclopentadienyl-tricarbonyl-mangan-substituierter Olefine eingeschlagenen Weges am Beispiel der Verbindungen **4** grundsätzlich gezeigt war, wurde das erprobte Vorgehen in modifizierter Form auf die unsubstituierte Stammverbindung übertragen: CpMn(CO)₃ läßt sich über eine Friedel-Crafts-Synthese acetylieren [22]. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.



Schema 5. Synthese von **6a** und **6b**.

Das dabei erhaltene Keton **5** läßt sich in guten Ausbeuten reduktiv zum *E/Z*-Gemisch der Olefine **6** kupplern (Schema 5).

Als Kupplungsreagens erweist sich dabei TiCl₃/KC₈ [23] als vorteilhaft. Die Verwendung von KC₈ als Reduktionsmittel vermeidet die beim Einsatz von LiAlH₄ nahezu notwendig auftretende, störende Begleitreaktion der Reduktion des Ketons **5** zu einkernigen Produkten (Reduktion der Acetyl- über die 1-Hydroxyethyl- zur Ethylgruppe). *E*- und *Z*-Isomere von **6** lassen sich gaschromatographisch gut separieren. Durch Einsatz von authentischem (siehe unten) **6a** bzw. **6b** kann gezeigt werden, daß die bei niedrigem *R*_{rel}-Wert von 1.616 auftretende Fraktion dem *Z*-Isomeren **6a** entspricht (vgl. Tabelle 8). Dem *E*-Isomeren **6b** entspricht die Fraktion bei *R*_{rel}-Wert 1.667. Die Pro-

TABELLE 4. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) der Strukturen von **6a**, **6b**^{a,b}

6a		6b	
C(Cp)-Mn	211.8–215.8	C(Cp)-Mn	213.2–215.0
C(CO)-Mn	178.1–180.1	C(CO)-Mn	178.5–179.6
C(CO)-O(CO)	114.2–115.1	C(CO)-O(CO)	114.0–115.1
C(Cp)-C(Cp)	142.0	C(Cp)-C(Cp)	142.0
C(8)-C(9)	148.7(5)	C(8)-C(9)	150.0(4)
C(9)-C(10)	133.7(7)	C(9)-C(11)	135.4(5)
C(9)-C(11)	151.7(7)	C(9)-C(10)	150.4(5)
C(CO)-Mn-C(CO)	91.5–94.1	C(CO)-Mn-C(CO)	91.5–91.9
Mn-C(CO)-O(CO)	177.0–179.4	Mn-C(CO)-O(CO)	177.0–179.5
C(Cp)-C(Cp)-C(Cp)	108.0	C(Cp)-C(Cp)-C(Cp)	108.0
C(8)-C(9)-C(10)	121.8(4)	C(8)-C(9)-C(9a)	121.8(3)
C(8)-C(9)-C(11)	116.8(4)	C(8)-C(9)-C(10)	114.4(3)
C(10)-C(9)-C(11)	121.4(4)	C(9a)-C(9)-C(10)	123.9
C(4)-C(8)-C(9)-C(10)	45.3	C(4)-C(8)-C(9)-C(9a)	32.1
C(9)-C(10)-C(20)-C(19)	38.6		

^a Abweichung in Einheiten der jeweils letzten angegebenen Dezimalen in Klammern.

^b Verfeinerung der Cyclopentadienylringe als "rigid group".

dukte **6a** und **6b** werden im Mengenverhältnis von etwa 2:1 gebildet. Die Auftrennung von **6a** und **6b** im präparativen Maßstab gelingt durch die Säulenchromatographie an Kieselgel mit ⁿPentan/Toluol als Elutionsmittel. Wie bei der Gaschromatographie ist auch hier das zuerst eluierte das *Z*-Isomere **6a** (vgl. Struktur Abb. 5, Tabelle 4 [11]). Die Komplexe **6** sind gelbe, kristalline Festkörper; wie erwartet schmilzt das *E*-Isomere **6b** (FP: 177°C), das separat auch auf anderem Wege zugänglich ist (s.o. Lit. 14b), höher als das *Z*-Isomere **6a** (FP: 133°C). Die Isomere lassen sich auch im ¹H-NMR-Spektrum eindeutig sowohl in der Lage der Methyl- als auch der Cyclopentadienyl-Protonenresonanzen unterscheiden (vgl. spektroskopische Daten, Tabelle 6). Die Cyclopentadienyleinheiten bilden in sich jeweils ein AA'BB'-Spinsystem, dessen Resonanz in Form zweier symmetrisch zueinander liegender Pseudotriplets beobachtet wird. Auch die ¹³C-NMR-Spektren von **6a** und **6b** unterscheiden sich geringfügig aber signifikant in der Lage der Resonanzen des organischen Liganden; nur die ¹³C(CO)-Resonanzen erscheinen bei beiden Verbindungen **6** innerhalb der Meßgenauigkeit bei gleicher Verschiebung (siehe Tabelle 6). Die NMR-Spektren von **6** sind einfacher als die von **4**. Die für **4** getroffene Zuordnung wird durch die einfacher analysierbaren Befunde an **6** bestätigt (vgl. spektroskopische Daten, Tabelle 6). Den eindeutigen Beleg für die Identität von **6a** und **6b** liefert die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 5, Tabelle 4 [11]). Einkristalle konnten jeweils durch Umkristallisation aus Toluol erhalten werden.

Die Abstände und Winkel in **6a** und **6b** liegen im erwarteten Bereich. Die Konformation entspricht dabei weder bei **6a** noch bei **6b** einer, bei der die Ebenen der Cyclopentadienylringe in der Ebene des Olefins lägen (vgl. Abb. 5, Torsionswinkel in Tabelle 4 [11]). Bei **6a** läßt sich die beobachtete Verdrillung der π -Systeme gegeneinander allein bereits auf der Basis intramolekularer, sterischer Wechselwirkungen erklären. **6b** besitzt kristallographische C₂-Symmetrie. Die intramolekularen Kräfte ließen bei **6b** wohl die coplanare Stellung aller drei π -Systeme (ein olefinisches und zwei Cyclopentadienyl- π -Systeme) zu; daß die Ebenen der Cyclopentadienylringe auch hier um ca. 30° aus der Ebene des Olefins herausgedreht sind, hat seine Ursache wohl in intermolekularen Kräften im Kristall, und zeigt, daß die Stabilisierung durch parallele Anordnung der π -Systeme in **6b** energetisch nicht sehr bedeutend sein kann.

Der Versuch, die Verbindungen **6** durch katalytische Hydrierung der Doppelbindung (Pt/H₂) in die flexibleren alkandylverbrückten Systeme umzuwandeln, blieb bisher erfolglos (vgl. Lit. 14b). Der Aufbau flexiblerer, gesättigter C₂-Brückeneinheiten gelingt

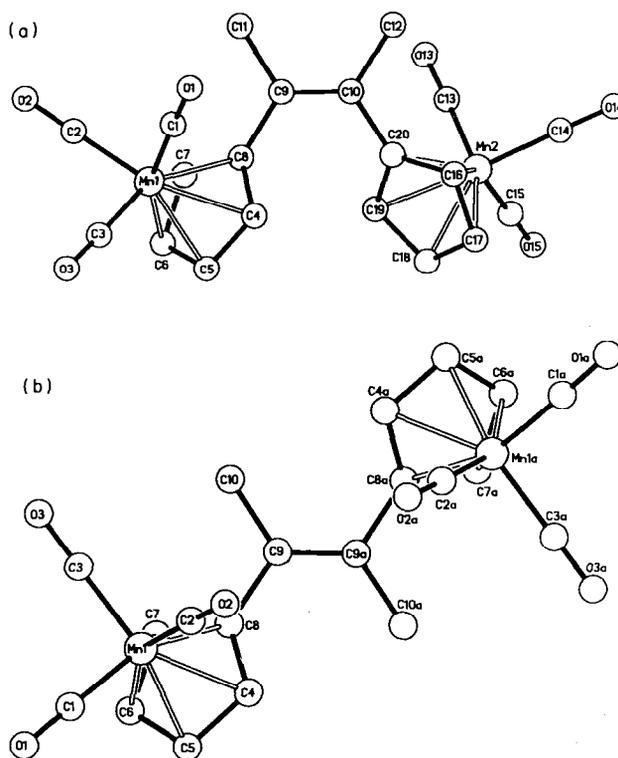
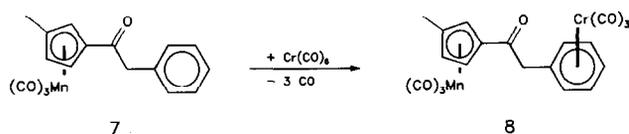


Abb. 5. Molekülstruktur von (a) **6a** und (b) **6b** im Kristall [11].

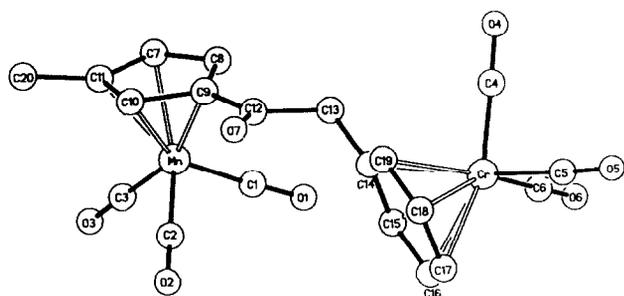
dagegen besonders einfach für heterometallische Systeme, in denen die Möglichkeit zur Bildung von "Iniden"-Komplexen ebenfalls gegeben ist [24]. CpMn(CO)₃ läßt sich auch mit aromatisch substituierten Carbonsäurederivaten acylieren [25]. Die Acylierung von Cp'Mn(CO)₃ mit 2-Phenylacetylchlorid (C₆H₅)CH₂COCl liefert ein Gemisch der substitutionsisomeren α - bzw. β - (Tricarbonyl-mangan)-Methylcyclopentadienylbenzylketone **7**.

Das aus dem Gemisch chromatographisch abgetrennte β -Isomere **7** (Schema 6) wurde analog zu literaturbekannten Methoden [26] mit Cr(CO)₆ zum zweikernigen Komplex **8** umgesetzt (Schema 6). **8** wird als kristalliner, hellgelber Festkörper in sehr guten Ausbeuten analysenrein erhalten. Die spektroskopischen Daten entsprechen den Erwartungen (vgl. spektroskopische Daten, Tabelle 6).

Die Röntgenstrukturanalyse von **8** (Abb. 6, Tabelle 5 [11]) zeigt, daß die dem Cyclopentadienylring be-

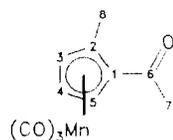
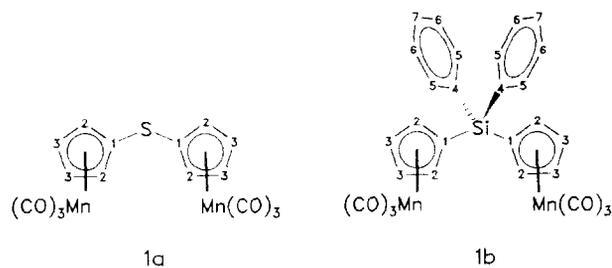


Schema 6. Synthese von **8**.

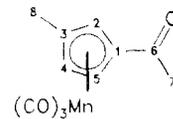
Abb. 6. Molekülstruktur von **8** im Kristall [11].

nachbarte Carbonylgruppe mit diesem annähernd in einer Ebene liegt. Die im Kristall gefundene wechselseitige Orientierung der $M(\text{CO})_3$ -Einheiten entspricht wohl einem Kompromiß zwischen innermolekularen und im Kristall auf das Molekül wirkenden äußeren Kräften. Die Rotation um die Einfachbindungen C(12)–C(13) und C(13)–C(14) sollte auch Konformationen möglich machen, welche die Verbrückung der Metalle unter Bildung von "Iniden"-Komplexen zuließe.

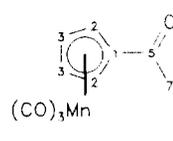
Homometallische Komplexe mit zwei durch eine C_2H_4 -Einheit verbrückten $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Gruppen lassen sich leicht herstellen [27]. Bei Vorversuchen wurde beobachtet, daß sie beim Bestrahlen in Gegenwart von Antimontrichlorid entsprechend dem Verfahren zur Synthese von $[\eta^6\text{-Aromat}(\text{CO})_2\text{Cr}]\text{SbCl}$ [28] zu Verbindungen reagieren, die alleine aufgrund ihrer tiefblauen Farbe als "Stibiniden"-Komplexe erkannt werden können. Der Versuch diese Verbindungen chromatographisch aufzutrennen, führte unabhängig von der Wahl verschiedener Trägerphasen und Eluentengemische auch bei tiefen Temperaturen (bis -40°C) jeweils innerhalb kurzer Zeit zur vollständigen Zersetzung der Produkte. Das zu Beginn der Chro-



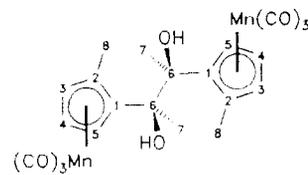
2a



2b



5



3

Schema 7. Zuordnung der NMR-spektroskopischen Daten von **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3**, **5** (vgl. Tabelle 6).

matographieversuche beobachtete Laufverhalten der tiefblauen Zone läßt allerdings darauf schließen, daß wenigstens anteilig die gewünschten, intramolekular durch SbCl verbrückten "Stibiniden"-Komplexe entstanden waren.

TABELLE 5. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) der Struktur von **8**^a

C(Cp)–Mn	210.3–218.2	C(Ph)–Cr	220.9–221.9
C(CO)–Mn	179.6–180.4	C(CO)–Cr	182.6–185.7
C(CO)–O(CO) ^{Mn}	113.9–114.9	C(CO)–O(CO) ^{Cr}	113.3–116.3
C(Cp)–C(Cp)	139.9–145.9	C(Ph)–C(Ph)	138.0–141.7
C(11)–C(20)	150.3(4)	C(9)–C(12)	145.9(4)
C(12)–C(13)	153.4(4)	C(13)–C(14)	149.3(4)
C(12)–O(7)	120.8(4)		
C(CO)–Mn–C(CO)	90.9–93.5	C(CO)–Cr–C(CO)	86.9–89.5
Mn–C(CO)–O(CO)	176.6–179.3	Cr–C(CO)–O(CO)	177.2–178.6
C(Cp)–C(Cp)–C(Cp)	106.5–108.7	C(Ph)–C(Ph)–C(Ph)	118.6–120.8
C(9)–C(12)–C(13)	118.1(3)	C(12)–C(13)–C(14)	112.0(3)
C(9)–C(12)–O(7)	121.7(3)		
C(8)–C(9)–C(12)–C(13)	–8.4	C(12)–C(13)–C(14)–C(15)	105.4

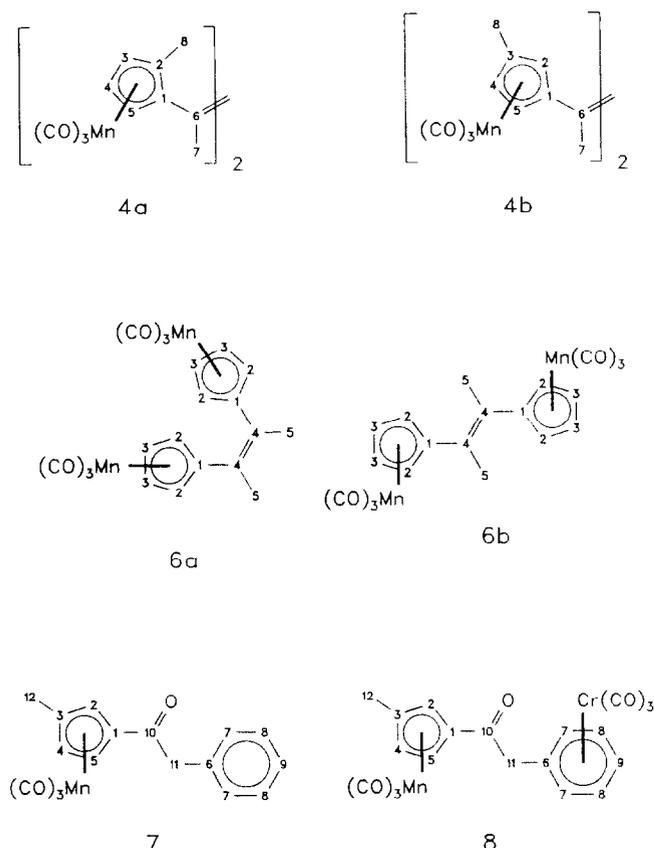
^a Abweichung in Einheiten der jeweils letzten angegebenen Dezimalen in Klammern.

TABELLE 6. Spektroskopische Daten der beschriebenen Verbindungen (Zuordnung vgl. Schema 7, 8)

Verbindung	IR ^a	¹ H-NMR	¹³ C-NMR ^b	
1a	2020 s	5.03 (PT, 4H, H3) ^c	84.1 (C3)	89.9 (C2) ^c
	1940 vs	5.30 (PT, 4H, H2)	96.4 (C1)	225.0 (C _{CO})
1b	2020 s	4.91 (M, 8H, H2-3) ^c	82.8 (C3)	84.8 (C2) ^c
	1937 vs	7.47 (M, 5H, H5-7)	92.7 (C1)	128.1 (C7)
		7.66 (M, 5H, H5-7)	130.5 (C6)	132.3 (C5)
		135.8 (C4)	224.2 (C _{CO})	
2a	2023 vs	2.25 (S, 3H, H8) ^c	14.1 (C8)	27.9 (C7) ^c
	1970 sh	2.34 (S, 3H, H7)	81.9 (C4)	86.8 (C3)
	1941 vs	4.96 (M, 1H, H4) ^d	89.0 (C5)	90.9 (C2)
	1684 w	5.04 (M, 1H, H3)	107.6 (C1)	209.8 (C6)
5.68 (M, 1H, H5)		225.1 (C _{CO})		
2b	2024 vs	2.05 (S, 3H, H8) ^c	13.5 (C8)	26.5 (C7) ^c
	1944 vs	2.30 (S, 3H, H7)	85.2 (C4)	86.8 (C5)
	1908 sh	5.02 (M, 1H, H4)	87.7 (C2)	91.8 (C3)
	1688 w	5.53 (M, 1H, H5)	104.7 (C1)	209.8 (C6)
5.62 (M, 1H, H2)		224.6 (C _{CO})		
3	2010 s	1.10–1.78 (M, H7, H8) ^d	13.1–14.8 (M, C8) ^d	
	1928 vs	3.67–4.44 (M, H2–5, OH)	25.9–27.9 (M, C7)	
			74.4–88.8 (M, C2–5)	
			100.2–109.5 (M, C1)	
			225.9 (br, C _{CO})	
4a	2023 sh	1.33–1.79 (M, H7, H8) ^d	12.3 (C8)	12.6 (C8) ^d
	2011 s	1.33	12.8 (C8)	24.5 (C7)
	1930 vs	1.42	26.0 (C7)	76.9 (C _{Cp})
		1.54	78.4 (C _{Cp})	78.9 (C _{Cp})
		1.57	80.1 (C _{Cp})	81.4 (C _{Cp})
		1.64	84.0 (C _{Cp})	103.1 (C _{Cp})
		1.69	103.3 (C _{Cp})	103.9 (C _{Cp})
		1.78	105.3 (C _{Cp})	106.2 (C _{Cp})
		1.79		225.7 (C _{CO})
		3.73–4.19 (M, H2–5)		
4b	2016 sh	1.40–1.73 (M, H7, H8) ^d	13.1 (C8)	13.3 (C8) ^d
	2010 s	1.40	22.3 (C7)	23.2 (C7)
	1929 vs	1.44	79.8–80.7 (M, C _{Cp})	
		1.46	84.6–85.8 (M, C _{Cp})	
		1.48	99.6 (C _{Cp})	100.1 (C _{Cp})
		1.60	100.6 (C _{Cp})	101.0 (C _{Cp})
		1.61		
		1.62		
1.73				
3.83–4.38 (M, H2–5)				
		103.8 (C _{Cp})	104.9 (C _{Cp})	
		127.1 (C6)	127.3 (C6)	
			225.7 (C _{CO})	
5	2035 vs ^c	2.33 (S, 3H, H7) ^c	26.7 (C5)	85.3 (C3) ^c
	1963 vs	5.14 (PT, 2H, H3)	88.1 (C2)	93.5 (C1)
	1954 vs	5.70 (PT, 2H, H2)	210.2 (C4)	225.3 (C _{CO})
	1698 m			
6a	2014 s	1.63 (S, 6H, H5) ^d	22.4 (C5)	80.6 (C3) ^d
	1933 vs	3.86 (PT, 4H, H3)	85.9 (C2)	105.7 (C1)
		4.05 (PT, 4H, H2)	127.3 (C4)	225.3 (C _{CO})
6b	2020 sh	1.69 (S, 6H, H5) ^d	23.3 (C5)	80.9 (C3) ^d
	2015 s	3.96 (PT, 4H, H3)	85.6 (C2)	104.8 (C1)
	1932 vs	4.26 (PT, 4H, H2)	127.1 (C4)	225.3 (C _{CO})

TABELLE 6 (continued)

Verbindung	IR ^a	¹ H-NMR	¹³ C-NMR ^b	
7	2026 vs	2.03 (S, 3H, H12) ^c	13.5 (C12)	45.9 (C11) ^c
	1947 vs	3.98 (S, 2H, H11)	85.4 (C4)	86.8 (C5)
	1695 w	5.03 (M, 1H, H4)	87.9 (C2)	91.5 (C3)
		5.60 (M, 1H, H5)	105.1 (C1)	127.4 (C9)
		5.71 (M, 1H, H2)	129.0 (C8)	130.2 (C7)
		7.29 (M, 5H, H7-9)	135.5 (C6)	195.5 (C10)
			224.6 (C _{CO})	
8	2025 s	2.07 (S, 3H, H12) ^c	13.0 (C12)	44.2 (C11) ^d
	1966 vs	3.83 (S, 2H, H11)	84.0 (C4)	85.2 (C5)
	1943 vs	5.10 (M, 1H, H4)	86.4 (C2)	89.9 (C3)
	1889 vs	5.57-5.82 (M, 7H, H2-9 außer 4)	91.1 (C9)	93.1 (C8)
			94.0 (C7)	103.9 (C6)
			104.1 (C1)	192.3 (C10)
			223.6 (C _{CO-Mn})	233.3 (C _{CO-C1})

^a IR-Spektren in THF-Lösung.^b ¹³C-NMR-Spektren (¹H)-breitbandenkoppelt; die Zuordnung der ¹³C-Signale erfolgt u.a. auch durch Aufnahme von (¹H)-breitbandenkoppelten ¹³C-DEPT-Spektren mit 135° Pulswinkel und aus der Zuordnung von Intensitätsverhältnissen gleichartiger C-Kerne.^c In Aceton-*d*₆.^d In Toluol-*d*₈.^e In ⁿPentan.Schema 8. Zuordnung der NMR-spektroskopischen Daten von **4a**, **4b**, **6a**, **6b**, **7**, **8** (vgl. Tabelle 6).

8. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Argon als Schutzgas in frisch absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. NMR-Spektren: Bruker AC 200; $T = 298\text{ K}$; ¹H: 200.13 MHz, interner Standard durch Lösungsmittel jeweils rel. TMS extern: Aceton-*d*₆; $\delta = 2.04$, Toluol-*d*₈(-CD₂H); $\delta = 2.09$; ¹³C: 50.33 MHz, interner Standard durch Lösungsmittel jeweils rel. TMS extern: Aceton-*d*₆(C_{CO}); $\delta = 206.0$, Toluol-*d*₈(C_{ipso}); $\delta = 137.5$. GC-MS-Analysen: Hewlett-Packard System 5890 mit Quadrupol-MS 5971; PC-Software-Paket HPG1034B; Kapillarsäule HP1 (Crosslinked Methylsilicone) 25 m; Split/Splitless-Injector; $T_{\text{injector}} = 290^\circ\text{C}$, $T_{\text{interphase+MS}} = 300^\circ\text{C}$; Temperaturprogramm: $70^\circ\text{C} - 5\text{ Min.}$ $70 - 280^\circ\text{C} - 15^\circ\text{C Min}^{-1}$, $280^\circ\text{C} - 15\text{ Min.}$; Elektronenstoßionisation (70 eV). IR-Spektren: Spektrometer 983 G der Fa. Perkin-Elmer; FT-IR-Spektrometer IFS 66 der Fa. Bruker; Lösungen in Küvetten mit CaF₂-Fenster. Massenspektren: Finigan MAT 8230 mit Datensystem SS 300; Direkteinlaßsystem; Elektronenstoßionisation (60 bis 90 eV); die m/z -Werte beziehen sich immer auf die jeweils häufigsten natürlich vorkommenden Isotope. CHN-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Universität Heidelberg; CHN-Analysator der Firma Heraeus. Schmelzpunkte: Melting Point Apparat MFB 595 010 der Fa. Gallenkamp; die angegebenen Temperaturen sind nicht korrigiert.

8.1. Darstellung von **1b**: $[(CO)_3Mn(\eta^5-C_5H_4)]_2-Si(C_6H_5)_2$

Alle Handhabungen werden unter strengem Licht- und Luftausschluß durchgeführt. Nach Lit. 7b wird eine Lösung von 5 mmol $(\eta^5-C_5H_4Li)Mn(CO)_3$ in 50 ml THF hergestellt. Mittels einer Kanüle wird bei $-50^\circ C$ durch ein Septum eine Lösung von 2.5 mmol $(C_6H_5)_2SiCl_2$ (630 mg) in 15 ml THF zugespritzt. Unter Rühren wird das Reaktionsgemisch innerhalb von 10 h auf $10^\circ C$ gebracht. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt, der feste Rückstand in 20 ml Dichlormethan aufgenommen, mit 5 g silanisierendem Kieselgel versetzt und bis zum Erreichen der Rieselfähigkeit von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Die Chromatographie erfolgt an Kieselgel (Säule: $l = 40$ cm, $\varnothing = 2$ cm) mit n Pentan (zwei Teile) und Dichlormethan (ein Teil). Zuerst eluieren zwei schmale, gelbe Banden: $CpMn(CO)_3$ und $(CO)_3Mn(\eta^5-C_5H_4)_2Si(C_6H_5)_2(C_5H_5)$, deren Zuordnung durch IR- und Massenspektroskopie erfolgt. In einer schwach gelben Bande eluiert danach **1b**, das nach Abziehen des Lösungsmittels als Feststoff zurückbleibt.

Ausbeute: **1b** 2.23 g (3.79 mmol, 76%)
blaßgelbes Pulver

Massenspektrum

$[m/z(I_{rel})]$: M^+ 588(24); $M^+ -nCO$: 504(54), 448(11), 420 (65); $M^+ -6CO -Mn$ 365 (100); $(MnC_5H_4)Si(C_6H_5)_2^+$ 300(9); $Si_2(C_6H_5)_2^+$ 210(17); $Si(C_6H_5)^+$ 105(5); Mn^+ 55(13)

Die zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle werden aus dem Gemisch n Pentan/Dichlormethan (1:1) bei $-30^\circ C$ erhalten. (Weitere analytische Daten siehe Tabelle 7.)

8.2. Darstellung der acetylierten Verbindungen **2a**, **2b** und **5**: α - und β -Isomer von $[\eta^5-C_5H_3CH_3(COCH_3)]-Mn(CO)_3$ (**2a**, **2b**), $[\eta^5-C_5H_4(COCH_3)]Mn(CO)_3$ (**5**)

Die Synthesen erfolgen in Abwandlung zu Lit. 18 und 22. 50 mmol (3.6 ml) Acetylchlorid werden in 100 ml Dichlormethan gelöst und innerhalb von 10 min mit 100 mmol (13.3 g) $AlCl_3$ versetzt. Über einen Tropftrichter werden 40 mmol $Cp^*Mn(CO)_3$ (6.3 ml) bzw. $CpMn(CO)_3$ (8.16 g), gelöst in 20 ml Dichlormethan, so zugegeben, daß die HCl-Entwicklung kontrollierbar bleibt. Nach 3 h ist die Reaktion beendet (GC-Kontrolle); das Reaktionsgemisch wird auf 200 g zerstoßenem Eis hydrolysiert und mit 150 ml HCl versetzt. Die organische Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt, zweimal mit 50 ml H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abfiltration des Trockenmittels wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abkondensiert; man erhält in nahezu quantitativer Ausbeute monoacetyliertes Produkt.

8.2.1. Trennung von **2a** und **2b**

Das Gemisch beider Isomere siedet bei $126-128^\circ C$ (2.5 mbar) und kann deswegen nicht destillativ getrennt werden. Die Trennung erfolgt daher chromatographisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus n Pentan (200 Teile), Toluol (25 Teile) und Diethylether (1 Teil) mittels Normaldruck-Säulenchromatographie (Säule: $l = 1$ m, $\varnothing = 2$ cm). Allerdings läßt sich so kein vollständiger Trenneffekt erzielen; die Fraktionen müssen geschnitten werden. Hier erweist sich die Mitteldruckchromatographie als probate Alternative. Jeweils 300 mg der Rohsubstanz werden in Einspritzmengen von 5 ml mit einem Solvensgemisch, bestehend aus 3 Teilen Petrolether 40/60 und 1 Teil Toluol (Säulendimension 40 cm \times 2 cm), in **2a** (1. Fraktion) und **2b** (2. Fraktion) aufgetrennt. Die Detektion erfolgt mit einem UV-Durchflußdetektor bei 320 nm. Die Fraktionen werden von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Lösungen von **2a**, **2b** und **5** sind nur mäßig luftempfindlich.

Ausbeuten: **2a** 3.9 g (15.0 mmol, 38%)
gelboranger Feststoff
2a 4.9 g (18.8 mmol, 47%)
orangerotes Öl
5 9.4 g (38.2 mmol, 96%)
intensiv gelber Feststoff

Massenspektren

$[m/z(I_{rel})]$: **2a**: M^+ 260 (21); $M^+ -nCO$: 232(8), 204(19), 176(100); $M^+ -CH_2$ 246(3); $M^+ -CH_2 -nCO$: 218(4), 190(9); Mn^+ 55(10)
2b: M^+ 260(28); $M^+ -nCO$: 232(9), 204(29), 176(100); $M^+ -CH_2$ 246(4); $M^+ -CH_2 -nCO$: 218(4), 190(15); Mn^+ 55(14)

Einkristallines Material von **2a** wird durch einfache Umkristallisation aus Toluol bei $0^\circ C$ erhalten. (Weitere analytische Daten siehe Tabelle 7.)

8.3. Darstellung des Pinakols **3** mit $[TiCl_3/LiAlH_4]: (CO)_3Mn[\eta^5-C_5H_3(\alpha-CH_3)]C(OH)(CH_3)-C(OH)-(CH_3)[\eta^5-C_5H_3(\alpha-CH_3)]Mn(CO)_3$ (**3**)

Entsprechend der literaturbekanntesten Reaktionsführung [29] wird das Kupplungsreagens in 50 ml THF aus 10.2 mmol $TiCl_3$ (1.58 g) und 21 mmol $LiAlH_4$ (798 mg) erzeugt. Zur Darstellung des Pinakols **3** erweist sich eine Reduktionszeit von nur 60 min bei $45^\circ C$ als vorteilhaft (vgl. Synthesen von **4a** und **4b**). Unter Eiskühlung werden 5 mmol der Carbonylkomponente **2a** (1.3 g) hinzugegeben; das Reaktionsgemisch wird weitere 2 h bei $0^\circ C$ gerührt. Das entstandene Pinakolat wird durch Zugabe auf 100 g zerstoßenes Eis hydrolysiert und mit 150 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, fil-

triert, bis auf 20 ml vom Lösungsmittel befreit und mit 5 g silanisierendem Kieselgel versetzt. Das Gemisch wird im Ölpumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit von den flüchtigen Bestandteilen befreit und auf eine Chromatographiesäule (Säule: l = 50 cm, Ø = 2 cm) verbracht. Die Trennung erfolgt an Kieselgel bei -5°C mit einem Gemisch aus ⁿPentan (5 Teile) und Toluol (2 Teile). Zuerst eluieren in zwei schwach gelben Banden sehr kleine Mengen von (η^5 - α -C₅H₅-CH₃-C₅H₃)Mn(CO)₃ sowie des Isomergemisches von **4a**. Die dritte gelbe Fraktion enthält Pinakol **3**. In weiteren kleinen Banden eluieren schließlich noch nicht umgesetztes Edukt sowie wenig (η^5 - α -C₅H₅OH-CH₃-C₅H₃)Mn(CO)₃. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum fällt **3** als zähes gelbes Öl an. Mehrwöchiges Stehenlassen von **3** bei -30°C liefert ein teilweise einkristallines Produkt.

Ausbeuten: **3** 1.07 g (2.05 mmol, 41%)

Massenspektrum

[*m/z*(*I*_{rel})]: M⁺ 522(22); M⁺ -CH₄ 506(6); M⁺ -3CO 438(9); ((CO)₃Mn[(C₅H₃-CH₃-(CH₃))]Mn[(C₅H₃(CH₃))]C-(CH₃)COCH₃)⁺ 420(27); [*m/z* = 420] -CH₄ 404(8); {Mn[(C₅H₃-(CH₃))₂C(CH₃)COCH₃]⁻ 336(64); [*m/z* = 420] -CH₄ -3CO 320(7); {Mn[(C₅H₃(CH₃))₂C(CH₃)CO-CH₃]⁺ -Mn 281(9); {Mn[(C₅H₃-(CH₃))₂C(CH₃)COCH₃]⁺ -Mn -CH₄ 265(98); (CO)₃Mn[(C₅H₃-(CH₃))]C(OH)(CH₃)⁺ 261(100); [*m/z* = 261] -nCO: 233(2), 205(17), 177(17), Mn⁺ 55(26)

(Weitere analytische Daten siehe Tabelle 7.)

8.4. Darstellung der Olefine 4a und 4b mit [TiCl₃/LiAlH₄]: *Z,E*-(CO)₃Mn[(η^5 -C₅H₃(α -CH₃)]C-(CH₃)=C(CH₃)](η^5 -C₅H₃(α -CH₃)]Mn(CO)₃; *Z,E*-(CO)₃Mn[(η^5 -C₅H₃(β -CH₃)]C(CH₃)=C(CH₃)](η^5 -C₅H₃(β -CH₃)]Mn(CO)₃; (**4a-Z**, **4a-E**, **4b-Z**, **4b-E** jeweils als Diastereomergemisch aus *d*-, *l*- und *meso*-Form)

Die Olefine werden vorzugsweise dann erhalten, wenn die Reduktion des TiCl₃ 2,5 h lang unter Rückfluß durchgeführt wird. Je 5 mmol der Carbonylkomponenten **2a** bzw. **2b** (jeweils 1.30 g) werden, gelöst in 10 ml THF, innerhalb von 15 min zu der siedenden Reduktionslösung getropft. Die Reaktion wird 4 h am Rückfluß gehalten, und im folgenden wie bei der Darstellung von **3** aufgearbeitet. Die Chromatographie an Kieselgel mit ⁿPentan (4 Teile) und Toluol (1 Teil) liefert gelbe Fraktionen, aus denen **4a** bzw. **4b** nach Abziehen des Lösungsmittels jeweils als analysenreine Feststoffe anfallen.

Ausbeuten: **4a** 1.07 g (2.19 mmol, 44%) gelber Feststoff

4b 1.44 g (2.95 mmol, 59%) intensiv gelber Feststoff

Massenspektren

[*m/z*(*I*_{rel})]: **4a**: M⁺ 488(20); M⁺ -CH₂ 474(3); M⁺ -nCO: 404(22), 376(8), 320(31); [*m/z* = 474] -3CO: 390(4); [*m/z* = 320] -Mn 265(100); [*m/z* = 320] -MnCH₂ 251(9); [*m/z* = 320] -MnCp 195(13); Mn⁺ 55(10)
4b: M⁺ 488(34); M⁺ -CH₂ 474(2); M⁺ -nCO: 404(45), 376(12), 320(60); [*m/z* = 474] -3CO: 390(7); [*m/z* = 320] -Mn 265(100); [*m/z* = 320] -MnCH₂ 251(5); [*m/z* = 320] -MnCp 195(9); Mn⁺ 55(12)

(Weitere analytische Daten siehe Tabelle 7.)

8.5. Darstellung der Olefine 6a und 6b mit [TiCl₃/KC₈]: *Z,E*-(CO)₃Mn[(η^5 -C₅H₄)C(CH₃)=C(CH₃)](η^5 -C₅H₄)]Mn(CO)₃

Aus einer Suspension von 23 mmol KC₈ (4.2 g) in 50 ml THF und 10.2 mmol TiCl₃ (1.58 g) wird gemäß [23] innerhalb von 2.5 h unter Rückfluß das niedervalente Titan-Reagens dargestellt. Die Reduktionslösung wird auf 20°C abgekühlt und mit der Lösung von 5 mmol **5** (1.23 g) in 10 ml THF versetzt. Das gesamte Reaktionsgemisch wird für 6 h unter Rückfluß gekocht; das Reaktionsende wird mittels GC-MS ermittelt. Nach Zugabe auf 100 g zerstoßenes Eis werden die Produktkomponenten mit 150 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, im Ölpumpenvakuum auf 20 ml eingengt und mit 5 g silanisierendem Kieselgel versetzt. Die flüchtigen Bestandteile werden entfernt und der nun rieselfähige, gelbe Rückstand auf eine Chromatographiesäule (Säule: l = 100 cm, Ø = 3 cm) verbracht. Über Kieselgel eluieren mit ⁿPentan (30 Teile), Toluol (10 Teile) und Diethylether (1 Teil) kurz hintereinander zwei breite, nur schwach gelb gefärbte Banden von **6a** (Fraktion 1) und **6b** (Fraktion 2). **6b** ist noch mit geringen Anteilen von **6a** verunreinigt. Aus beiden Fraktionen erhält man reines, einkristallines Material durch Einengen bis zur schwachen Trübung (auf ca. 15 ml) und mehrtägiges Stehenlassen bei 0°C.

Ausbeute: **6a** 1.30 g (2.83 mmol, 57%) gelber Feststoff

6b 0.55 g (1.20 mmol, 24%) blaßgelber Feststoff

Massenspektren

[*m/z*(*I*_{rel})]: **6a**: M⁺ 460(56); M⁺ -nCO: 376(57), 348(2), 320(7), 292(78); [*m/z* = 292] -Mn 237(100);

TABELLE 7. Charakterisierung der Verbindungen **1b**, **2a**, **2b**, **3**, **4a**, **4b**, **6a**, **6b**, **7** und **8**

Verbindung	Summenformel	Molmasse ^a	Analysenwerte ^b	Schmelzpunkt ^c
1b	C ₂₈ H ₁₈ O ₆ Mn ₂ Si	588	C 57.08 H 3.22 (C 57.16 H 3.08)	145
2a	C ₁₁ H ₉ O ₄ Mn	260	C 51.00 H 3.63 (C 50.79 H 3.49)	49
2b	C ₁₁ H ₉ O ₄ Mn		C 51.06 H 3.47 (C 50.79 H 3.49)	
3	C ₂₂ H ₂₀ O ₈ Mn ₂	522	C 50.71 H 3.96 (C 50.60 H 3.86)	
4a	C ₂₂ H ₁₈ O ₆ Mn ₂	488	C 54.30 H 3.80 (C 54.12 H 3.72)	109
4b	C ₂₂ H ₁₈ O ₆ Mn ₂	488	C 54.23 H 3.76 (C 54.12 H 3.72)	100
6a	C ₂₀ H ₁₄ O ₆ Mn ₂	460	C 52.26 H 3.06 (C 52.20 H 3.07)	133
6b	C ₂₀ H ₁₄ O ₆ Mn ₂	460	C 52.08 H 3.07 (C 52.20 H 3.07)	177 (Lit. 177)
8	C ₂₀ H ₁₆ O ₇ CrMn	472	C 50.95 H 2.88 (C 50.87 H 2.77)	148

^a Bezogen auf das jeweilige häufigste vorkommende Isotop.

^b In Klammern die berechneten Werte.

^c Schmelzpunkte in [°C]; die angegebenen Werte sind unkorrigiert.

[C₅H₄C(CH₃)₂]⁺ 182(6); [C₅H₄C(CH₃)₂]⁺ -CH₃ 167(23); Mn⁺ 55(20)

6a: M⁺ 460(30); M⁺ -nCO: 376(37), 348(2), 320(5), 292(54); [m/z = 292] -Mn 237(100); [C₅H₄C(CH₃)₂]⁺ 182(3); [C₅H₄C(CH₃)₂]⁺ -CH₃ 167(14); Mn⁺ 55(17)

(Weitere analytische Daten siehe Tabelle 7.)

8.6. Darstellung des heterometallischen Komplexes 8:
 $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{CH}_3[\beta\text{-COCH}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]\}\text{Mn}(\text{CO})_3$
 5 mmol $\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{CH}_3[\beta\text{-COCH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)]\}\text{Mn}(\text{CO})_3$ (1.68 g) **7** [25] werden in einem Gemisch aus 50 ml Di-ⁿButylether und 8 ml THF unter Lichtausschluss mit 6 mmol Cr(CO)₆ versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 36 h unter Rückfluß gekocht und anschließend

über 5 cm Kieselgur filtriert. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der gelbe, lichtempfindliche Rückstand zweimal mit 30 ml ⁿPentan gewaschen.

Ausbeute: **8** 2.17 g (4.60 mmol, 92%) hellgelbes Pulver

Massenspektren

[m/z(I_{rel})]: M⁺ 472(4); M⁺ -nCO: 444(3); 416(13), 388(28), 360(4), 332(31), 304(14); M⁺ -Cr(CO)₃ 336(11); M⁺ -Cr -6CO 252(100); M⁺ -Mn -6CO 249(90); C₇H₇Mn⁺ 146(11); C₇H₇Cr⁺ 143(10); C₇H₇⁺ 91(17); Mn⁺ 55(12); Cr⁺ 52(9)

Einkristalle von **8** werden durch Umkristallisation aus Toluol bei 20°C erhalten. (Weitere analytische Daten siehe Tabelle 7.)

8.7. Resultate der gaschromatographischen Trennungen

Die Resultate sind jeweils an entsprechender Stelle diskutiert. Es wurden in allen Messungen stark verdünnte Lösungen der Proben in Einspritzmengen von je 1 µl analysiert.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der Belegschaft des mikroanalytischen Labors im Hause

TABELLE 8. Relative Retentionszeiten [R_{rel}] von **3**, **4a**, **4b**, **6a**, **6b** im GC-MS-Experiment ^{a,b}

Verbindung	3	4a	4b	6a	6b
Fraktion 1	1.747(31)	1.549(100)	1.580(100)	1.616	1.667
Fraktion 2	1.768(100)	1.617(54)	1.591(86)		
Fraktion 3	1.782(38)	1.635(74)	1.668(12)		
Fraktion 4	1.791(41)	1.649(76)	1.692(77)		
Fraktion 5	1.801(25)				

^a $R_{rel} = [t_R(\text{Fraktion}) - t_0] / [t_R(\text{Phenanthren}) - t_0]$ mit t_r = totale Retentionszeit, t_0 = Totzeit.

^b In Klammern jeweils die relativen Konzentrationen der Fraktionen in den Rohprodukten.

danken wir für die Mühe bei der Durchführung der Elementaranalysen.

Literatur

- Der Terminus "-iniden" wird im folgenden anstelle der IUPAC-Bezeichnung "-andiyl" verwendet.
- (a) G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 406; (b) G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 585.
- (a) S. Pitter, *Diplomarbeit*, Heidelberg, 1989; (b) S. Pitter und H. Grützmaier, unveröffentlicht.
- (a) A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 281; (b) A. Strube, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1529; (c) A. Strube, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 267.
- A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 281.
- (a) H. Schwemlein und H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 69; (b) S. Collins, Y. Hong, R. Ramachandran und N.J. Taylor, *Organometallics*, 10 (1991) 2349.
- (a) R.J. Daroda, G. Wilkinson, M.B. Hursthouse, K.M. Abdul Malek und M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2315; (b) M. Herberhold und M. Biersack, *J. Organomet. Chem.*, 381 (1990) 379.
- A.W. Cordes, B. Durham und E. Askew, *Acta Crystallogr.*, C45 (1989) 1994.
- (a) T.E. Bitterwolf, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 197; (b) T.E. Bitterwolf, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 9.
- (a) R.F. Kovar und M.D. Rausch, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 1918; (b) C. Lo Sterzo, M.M. Miller und J.K. Stille, *Organometallics*, 8 (1989) 2331; (c) M. Cais und M. Feldkimmel, *Tetrahedron Lett.*, 13 (1961) 440.
- Röntgenstrukturanalyse: Messung auf Siemens (Nicolet) R3 Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung SHELX-76 (G. Sheldrick, Universität Göttingen 1976). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe Gesellschaf für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56824, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

1a: Monoklin, C₁₆H₈Mn₂O₆S, Molmasse 438, Raumgruppe (Nr.) P2₁/n (14), a = 1206,6(2) pm, b = 1259,1(3) pm, c = 1203,4(2) pm, β = 112,06(1)°, V = 1685(1) × 10⁶ pm³, Z = 4, T = 206 K, θ -Bereich 2 < 2 θ < 48°, scan-Geschwindigkeit (° Min⁻¹) 2,2 < $\dot{\omega}$ < 29,3, 2294 beobachtete Reflexe (I > 2 σ), 2542 unabhängige Reflexe, 209 verfeinerte Parameter, R₁ = 2,7%, R₂ = 2,6%.

1b: Triklin, C₂₈H₁₈Mn₂O₆Si, Molmasse 588, Raumgruppe (Nr.) P $\bar{1}$ (2), a = 1008,2(3) pm, b = 1094,0(3) pm, c = 1235,4(3) pm, α = 72,36(3)°, β = 78,69(2)°, γ = 80,04(2)°, V = 1254(3) × 10⁶ pm³, Z = 2, T = 213 K, θ -Bereich 2 < 2 θ < 50°, scan-Geschwindigkeit (° Min⁻¹) 2,3 < $\dot{\omega}$ < 29,3, 3902 beobachtete Reflexe (I > 2 σ), 4419 unabhängige Reflexe, 294 verfeinerte Parameter, R₁ = 3,1%, R₂ = 3,1%.

2a: Monoklin, C₁₁H₆MnO₃, Molmasse 260, Raumgruppe (Nr.) P2₁/n (14), a = 663,6(1) pm, b = 1212,2(2) pm, c = 1382,9(3) pm, β = 82,55(1)°, V = 1103(0,6) × 10⁶ pm³, Z = 4, T = 208K, θ -Bereich 2 < 2 θ < 44°, scan-Geschwindigkeit (° Min⁻¹) 2,3 < $\dot{\omega}$ < 29,3, 1209 beobachtete Reflexe (I > 2 σ), 1311 unabhängige Reflexe, 114 verfeinerte Parameter, R₁ = 3,7%, R₂ = 3,8%.

3a: Monoklin, C₂₂H₂₀Mn₂O₄, Molmasse 522, Raumgruppe (Nr.) P2₁/c (14), a = 1134,4(12) pm, b = 694,8(6) pm, c = 1365,0(15) pm, β = 93,32(9)°, V = 1079(1) × 10⁶ pm³, Z = 2, T = 213 K, θ -Bereich 2 < 2 θ < 48°, scan-Geschwindigkeit (° Min⁻¹) 2,4 < $\dot{\omega}$ < 29,3, 1465 beobachtete Reflexe (I > 2 σ), 1610 unabhängige Reflexe, 138 verfeinerte Parameter, R₁ = 6,3%, R₂ = 5,9%.

6a: Monoklin, C₂₀H₁₄Mn₂O₆, Molmasse 460, Raumgruppe (Nr.) P2₁/c (14), a = 1165,6(3) pm, b = 1239,8(3) pm, c = 1321,3(3) pm, β = 95,67(2)°, V = 1899(2) × 10⁶ pm³, Z = 4, T = 208 K, θ -Bereich 2 < 2 θ < 44°, scan-Geschwindigkeit (° Min⁻¹) 2,7 < $\dot{\omega}$ < 29,3, 2110 beobachtete Reflexe (I > 2 σ), 2354 unabhängige Reflexe, 187 verfeinerte Parameter, R₁ = 4,6%, R₂ = 4,4%.

6b: Monoklin, C₂₀H₁₄Mn₂O₆, Molmasse 460, Raumgruppe (Nr.) C2/n (15), a = 2376,3(5) pm, b = 1083,6(3) pm, c = 748,5(2) pm, β = 102,78(2)°, V = 1879(3) × 10⁶ pm³, Z = 4, T = 208 K, θ -Bereich 2 < 2 θ < 47°, scan-Geschwindigkeit (° Min⁻¹) 2,3 < $\dot{\omega}$ < 29,3, 1298 beobachtete Reflexe (I > 2 σ), 1358 unabhängige Reflexe, 120 verfeinerte Parameter, R₁ = 3,9%, R₂ = 3,9%.

8: Triklin, C₂₀H₁₆CrMnO₇, Molmasse 472, Raumgruppe (Nr.) P $\bar{1}$ (2), a = 652,0(1) pm, b = 1164,9(2) pm, c = 1260,9(2) pm, α = 98,97(2)°, β = 112,06(1)°, γ = 92,42(0)°, V = 2110(3) × 10⁶ pm³, Z = 2, T = 208 K, θ -Bereich 2 < 2 θ < 50°, scan-Geschwindigkeit (° Min⁻¹) 2,2 < $\dot{\omega}$ < 29,3, 2886 beobachtete Reflexe (I > 2 σ), 3082 unabhängige Reflexe, 266 verfeinerte Parameter, R₁ = 3,3%, R₂ = 3,3%.
- A. Strube, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1990.
- (a) J. v. Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 844; (b) K. Plöbl, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 446.
- (a) M. Cais und M. Feldkimmel, *Tetrahedron Lett.*, 13 (1961) 444; (b) E. Cuingnet und M. Tarterat-Adalberon, *Compt. Rend.*, 257 (1963) 461; (c) E. Cuingnet und M. Tarterat-Adalberon, *Bull. Soc. Chim. France*, 12 (1965) 3721.
- (a) J.E. McMurry, *Acc. Chem. Res.*, 16 (1983) 405; (b) J.E. McMurry, *Acc. Chem. Res.*, 16 (1983) 405; (c) J.E. McMurry, *Chem. Rev.*, 89 (1989) 1513.
- J. Besancon, J. Szymoniak und C. Moise, *J. Organomet. Chem.*, 426 (1992) 325.
- P. Burger und H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 407 (1991) 207.
- R. Riemschneider, K. Petzold und W. Herrmann, *Z. Naturforsch.*, 16b (1961) 279.
- H. Egger und A. Nikiforov, *Mh. Chem.*, 99 (1968) 2311.
- (a) H. Goyal und K. Schlögl, *Mh. Chem.*, 98 (1967) 2303; (b) K. Schlögl, H. Falk und G. Haller, *Mh. Chem.*, 98 (1967) 1590; (c) R. Eberhardt, H. Lehner und K. Schlögl, *Mh. Chem.*, 104 (1973) 1409.
- T.E. Sloan, *Top. Stereochem.*, 11 (1980) 1.
- J. Kozikowski, R.E. Maginn und M.S. Klove, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 2995.
- A. Fürstner und H. Weidmann, *Synthesis* (1987) 1071.
- B. Sigwarth, L. Zsolnai, O. Scheidsteger und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 43.
- N.J. Gogan und C.-K. Chu, *J. Organomet. Chem.*, 93 (1975) 363.
- N.J. Gogan und C.-K. Chu, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) 103.
- S. Top und G. Jaquen, *J. Organomet. Chem.*, 182 (1979) 381.
- (a) F. Bringewski, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1990; (b) F. Bringewski, G. Huttner, W. Imhof und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 439 (1992) 33.
- J.E. McMurry, M.P. Fleming, K.L. Kees und L.R. Krepski, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 3255.