

## 2-Azoniaallenyliden-Komplexe des Mangans – Synthese, Struktur und Reaktivität \*

Helmut Fischer, David Reindl, Josef Hofmann und Carsten Troll

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560 M727, D-78434 Konstanz (Germany)

(Eingegangen den. 27. Oktober 1993)

### Abstract

$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mn}$  (**1**) reacts with  $[\text{N}=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2]^-$  and  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  to give alkylideneamino(ethoxy)carbene complexes,  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OEt})\text{N}=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2$  (**3**) [ $\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2 = \text{CPh}_2$  (**a**),  $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}$  (**b**),  $\text{C}(\text{CMe}_3)_2$  (**c**),  $\text{C}(\text{CMe}_3)\text{Tol}$  (**d**),  $\text{Tol} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-p}$ ]. From **1**,  $[\text{N}=\text{CPh}_2]^-$  and  $\text{MeOSO}_2\text{F}$  the complex  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OMe})\text{N}=\text{CPh}_2$  (**4a**) is obtained. The reaction of **1** with  $[\text{N}=\text{C}^i\text{Pr}]\text{Ph}]^-$  and  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , however, yields an isocyanide complex,  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}(\text{Ph})=\text{CMe}_2$  (**7**). Photolysis of **3a** in THF in the presence of  $\text{PTol}_3$  affords  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PTol}_3)\text{Mn}=\text{C}(\text{OEt})\text{N}=\text{CPh}_2$  (**6a**). According to the X-ray structure analysis of **4a** the C–N–C fragment is strongly bent (C–N–C angle:  $130.0(2)^\circ$ ) and both C–N distances are significantly different. Alkoxide abstraction from **3a–c**, **4a** and **6a** by  $\text{BF}_3$  gives 2-azoniaallenylidene complexes **13a–c** and **14a**,  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{R})\text{Mn}=\text{C}=\text{N}=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2]\text{BF}_4$  [ $\text{R} = \text{CO}$  (**13**),  $\text{PTol}_3$  (**14a**)], respectively. The structure of **14a-BF<sub>4</sub>** has also been determined by an X-ray diffraction analysis. The Mn–C–N–C fragment is almost linear and allows the formation of two orthogonal  $\pi$ -systems. Both C–N distances differ significantly. The complexes are best described as hybrids of three resonance structures with that of the carbocationic structure being the main contributor. Accordingly, **13a-BF<sub>4</sub>** adds a number of nucleophiles ( $\text{OEt}_2$ ,  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{Me}^-$ ,  $^i\text{BuSH}$ ,  $\text{PHPh}_2$ ,  $\text{PH}_2\text{Mes}$ ) at the terminal carbon of the Mn–C–N–C fragment to give, depending on the nucleophile, cationic or, after  $\text{H}^+$  abstraction, neutral isocyanide complexes.

### Zusammenfassung

$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mn}$  (**1**) reagiert mit  $[\text{N}=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2]^-$  und  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  zu Alkylidenamino(ethoxy)carben-Komplexen,  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OEt})\text{N}=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2$  (**3**) [ $\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2 = \text{CPh}_2$  (**a**),  $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}$  (**b**),  $\text{C}(\text{CMe}_3)_2$  (**c**),  $\text{C}(\text{CMe}_3)\text{Tol}$  (**d**),  $\text{Tol} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-p}$ ]. **1**,  $[\text{N}=\text{CPh}_2]^-$  und  $\text{MeOSO}_2\text{F}$  liefern den Komplex  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OMe})\text{N}=\text{CPh}_2$  (**4a**). Die Reaktion von **1** mit  $[\text{N}=\text{C}^i\text{Pr}]\text{Ph}]^-$  und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  ergibt jedoch einen Isonitril-Komplex,  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}(\text{Ph})=\text{CMe}_2$  (**7**). Bei der Photolyse von **3a** in THF in Gegenwart von  $\text{PTol}_3$  erhält man  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PTol}_3)\text{Mn}=\text{C}(\text{OEt})\text{N}=\text{CPh}_2$  (**6a**). Die Röntgenstrukturanalyse von **4a** zeigt, daß das C–N–C-Fragment stark abgewinkelt ist (C–N–C-Winkel:  $130.0(2)^\circ$ ) und daß sich beide C–N-Abstände signifikant unterscheiden. Die Alkoxid-Abspaltung aus **3a–c**, **4a** and **6a** mit  $\text{BF}_3$  führt zu den 2-Azoniaallenyliden-Komplexen **13a–c** und **14a**,  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{R})\text{Mn}=\text{C}=\text{N}=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2]\text{BF}_4$  [ $\text{R} = \text{CO}$  (**13**),  $\text{PTol}_3$  (**14a**)]. Die Struktur von **14a-BF<sub>4</sub>** wurde ebenfalls durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert. Das Mn–C–N–C-Fragment ist nahezu linear und erlaubt somit die Ausbildung zweier orthogonaler  $\pi$ -Systeme. Beide C–N-Bindungslängen unterscheiden sich deutlich. Die Komplexe werden am besten als Hybride dreier Resonanzstrukturen beschrieben. Den Hauptbeitrag liefert die carbokationische Grenzform. Entsprechend addiert **13a-BF<sub>4</sub>** Nukleophile wie z.B.  $\text{OEt}_2$ ,  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{Me}^-$ ,  $^i\text{BuSH}$ ,  $\text{PHPh}_2$ , und  $\text{PH}_2\text{Mes}$  am terminalen Kohlenstoffatom der Mn–C–N–C-Einheit unter Bildung von kationischen oder, nach  $\text{H}^+$ -Abspaltung, neutralen Isonitril-Komplexen, abhängig von der Art des Nukleophils.

**Key words:** Manganese; Phosphorus; Alkylidene

### 1. Einleitung

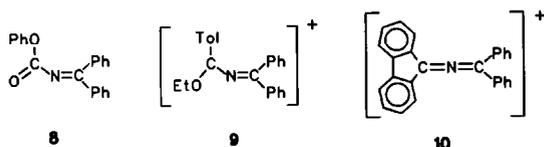
Die delokalisierten  $\pi$ -Systeme in Metalla-enen und Metalla-inen können diesen Verbindungen Eigenschaften verleihen, die diese Verbindungen für poten-

Correspondence to: Prof. Dr. H. Fischer.

\* Herrn Prof. Dr. Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.



Donorfähigkeit von X abhängt. Der Anteil der Grenzform **D** an der Gesamtbindungsbeschreibung nimmt mit steigender  $\pi$ -Donorfähigkeit von X in der Reihe OR, SR, NR<sub>2</sub> zu. Eine Erhöhung der Rückbindungsfähigkeit des L<sub>n</sub>M-Fragments sollte sich bei gleichem X (= OR) ähnlich auswirken und ebenfalls **D** begünstigen. Eine Abnahme des C–N–C-Winkels und eine Verlängerung des C(Carben)–N-Abstands im Vergleich mit dem der N=CR<sub>2</sub>-Bindung wären die Folge. Besonders aufschlußreich ist in diesem Zusammenhang die Frequenz der CNC-Streckschwingung, die mit steigendem Azoniaallen-Charakter (und ansteigendem CNC-Winkel, vergleiche **E**) zunehmend bei höheren Wellenzahlen zu finden ist (Vergleiche hierzu **8**: C–N=C-Winkel 120.5(4)°,  $\nu(\text{CN}) = 1630 \text{ cm}^{-1}$  [8]; **9**: C–N=C-Winkel 141°,  $\nu(\text{CN}) = 1695 \text{ cm}^{-1}$  [9]; **10**: C–N=C-Winkel 163(1)°,  $\nu(\text{CNC}) = 1880 \text{ cm}^{-1}$  [10]).



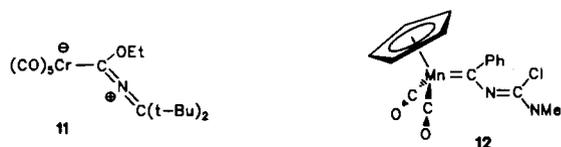
Die CNC-Valenzschwingung der Mangan-Komplexe **3a–d** wird zwischen 1623 und 1656  $\text{cm}^{-1}$  gefunden und liegt damit um 50–70  $\text{cm}^{-1}$  bei niedrigeren Wellenzahlen als die der analogen Chrom-Verbindungen. Im Vergleich mit der der freien Imine ist sie damit nur noch um 20–35  $\text{cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Verbindungen **3a–d** sind folglich – im Gegensatz zu den Chrom-Komplexen **5a–d** [6] – eher als Alkylidenaminocarben-Komplexe (entsprechend Grenzstruktur **D**) zu beschreiben. In Übereinstimmung damit beobachtet man die <sup>13</sup>C-Resonanz des Carbenkohlenstoffatoms von **3a–d** bei deutlich niedrigerem Feld als bei **5a–d**. Nach Aussage der IR-Spektren liegen die Komplexe **3a**, **3d** und **4a** in Lösung in zwei isomeren Formen vor. Die beiden Isomere unterscheiden sich wahrscheinlich durch die *E* bzw. *Z*-Stellung von Cp und OEt bezüglich der Mn=C(Carben)-Bindung. Bei **3b** und **3c** läßt sich dagegen nur jeweils ein Isomer nachweisen. Aufgrund der  $\nu(\text{CO})$ -Spektren besitzt der Alkylidenaminocarbenligand in diesen beiden Komplexen ein deutlich größeres  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Vermögen als der in **3a**, **3d** und **4a**. Die für **3b** und **3c** somit zu erwartende niedrigere Barriere für die Rotation um die Mn–C(Carben)-Bindung ist anscheinend bereits zu gering, um einen Nachweis der beiden Isomere noch zu ermöglichen.

Von **4a** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (siehe Tab. 1 und Abb. 1). Sie bestätigt die aus den Spektren abgeleiteten Folgerungen. Der C(Carben)–N–C-Winkel beträgt 130.0(2)°. Er ist damit beträchtlich kleiner als der im Chrom-Komplex **11** (171.4(4)° [6]),

TABELLE 1. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in **4a** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern; für die Atomnumerierung siehe Abb. 1)

| Bindungslängen    |          |                  |          |
|-------------------|----------|------------------|----------|
| Mn(1)–C(1)        | 1.780(3) | Mn(1)–C(2)       | 1.769(3) |
| Mn(1)–C(3)        | 2.163(2) | Mn(1)–C(4)       | 2.168(3) |
| Mn(1)–C(5)        | 2.157(3) | Mn(1)–C(6)       | 2.144(3) |
| Mn(1)–C(7)        | 2.148(2) | Mn(1)–C(8)       | 1.901(3) |
| C(8)–O(3)         | 1.347(3) | O(3)–C(9)        | 1.448(4) |
| C(8)–N(1)         | 1.362(3) | N(1)–C(10)       | 1.284(3) |
| C(10)–C(11)       | 1.483(3) | C(10)–C(17)      | 1.484(3) |
| Bindungswinkel    |          |                  |          |
| C(1)–Mn(1)–C(2)   | 90.2(1)  | C(1)–Mn(1)–C(8)  | 90.5(1)  |
| C(2)–Mn(1)–C(8)   | 91.6(1)  | Mn(1)–C(8)–N(1)  | 125.7(2) |
| Mn(1)–C(8)–O(3)   | 120.9(2) | C(8)–N(1)–C(10)  | 130.2(2) |
| C(8)–O(3)–C(9)    | 121.0(2) | O(1)–C(8)–N(1)   | 112.9(2) |
| N(1)–C(10)–C(11)  | 122.9(2) | N(1)–C(10)–C(17) | 118.1(2) |
| C(11)–C(10)–C(17) | 119.1(2) |                  |          |

vergleichbar dem im Mangan-Komplex **12** (132.3(5)° [11]) und nur geringfügig größer als der in **8** (120.5(4)° [8]).



Die beiden C–N-Abstände unterscheiden sich in **4a** und **12** stark [in **4a**:  $d(\text{Mn}–\text{N}) = 1.362(3) \text{ Å}$  und  $d(\text{N}–\text{CR}_2) = 1.284(3) \text{ Å}$ ; in **12**: 1.354(5) und 1.243(8) Å], im Gegensatz zu denen im Azoniaallenyl-Komplex **11** [1.272(5) und 1.264(5) Å]. Die vergleichbaren Abstände in **8** betragen 1.392(7) Å und 1.272(6) Å. Die Carben- (Mn/C8/O3/N1) und die Imin-Ebene (N1/C10/C11/C17) sind nicht, wie in **11**, zueinander orthogonal, sondern bilden einen Winkel von 73.1° (81.4° in **12** und

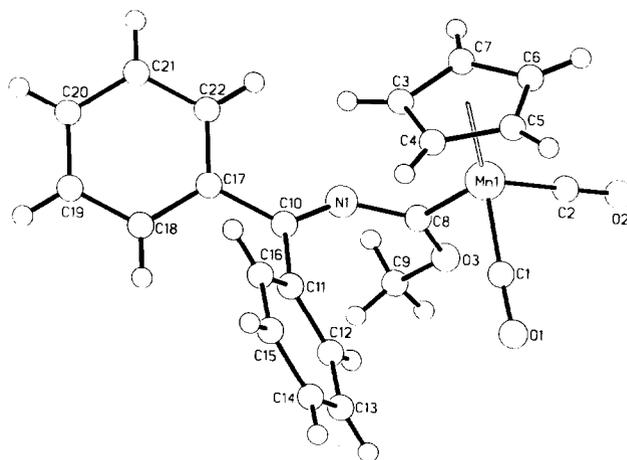


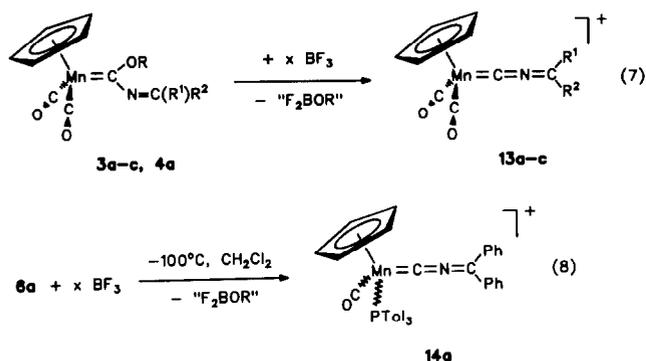
Abb. 1. Struktur des Komplexes **4a** im Kristall.

90.0° in **11**). Sowohl in **4a** als auch in **8** und **12** ist die Imin-Ebene in Richtung des Cp-Liganden geneigt.

Diese spektroskopischen und röntgenstrukturanalytischen Befunde zeigen, daß sich eine Erhöhung der  $\pi$ -Rückbindungsfähigkeit des  $L_nM$ -Fragments ähnlich wie eine Zunahme der  $\pi$ -Basizität des  $\alpha$ -C-Substituenten auf die C–N–C-Gruppierung auswirkt.

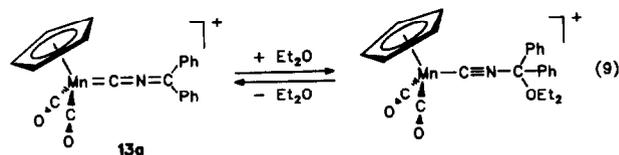
### 3. 2-Azoniaallenyliden-Komplexe

Leitet man bei *ca.*  $-100^\circ\text{C}$   $\text{BF}_3$  in Lösungen der Komplexe **3a–c**, **4a** oder **6a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ein, dann beobachtet man einen spontanen Farbumschlag nach Blau (**3a,b**), Grün (**3c**) bzw. Rot (**4a**). Unter Abspaltung des Alkoxy substituenten werden die 2-Azoniaallenyliden-Komplexe **13-BF<sub>4</sub>** und **14-BF<sub>4</sub>** gebildet.



Die Komplexe **13b-BF<sub>4</sub>** und **14b-BF<sub>4</sub>** lassen sich mit Diethylether aus den Lösungen als schwarzes Pulver (**13b-BF<sub>4</sub>**) bzw. rote Nadeln (**14b-BF<sub>4</sub>**) ausfällen. Beide

sind bei Raumtemperatur sowohl in kristalliner Form als auch in Lösung stabil.



Unter den analogen Bedingungen reagiert das Kation **13a** mit Diethylether. Die Lösung entfärbt sich bei der  $\text{Et}_2\text{O}$ -Zugabe unter Bildung eines Addukts (Gl. (9)) und eines zweikernigen Bis-isonitril-Komplexes (siehe unten, Gl. (12): **23**). Beim Einengen der Lösung im Vakuum färbt sich diese wieder blau und deren IR-Spektrum zeigt, zusätzlich zu den Banden für den zweikernigen Komplex **23**, erneut die für **13a** charakteristischen Absorptionen. Die Addition ist also teilweise reversibel. **13a-BF<sub>4</sub>** konnte daher nicht mit  $\text{Et}_2\text{O}$ , sondern mußte mit Pentan aus den Reaktionslösungen ausgefällt werden. Unter diesen Bedingungen erhält man **13a-BF<sub>4</sub>** als schwarzes, noch leicht verunreinigtes Öl. Der Komplex wurde spektroskopisch charakterisiert. **13c** (grün gefärbt) ist nur in verdünnter Lösung kurzzeitig stabil. Beim Versuch, **13c-BF<sub>4</sub>** zu isolieren, tritt Zersetzung ein. Die Bildung dieses Kations konnte daher nur IR- und UV/Vis-spektroskopisch nachgewiesen werden. Bei Einleiten von  $\text{BF}_3$  in Lösungen von **3d** bei  $-100^\circ\text{C}$  tritt ebenfalls ein rascher Farbwechsel (von rot-braun nach purpurrot) ein. Das Produkt zersetzt sich jedoch schnell, die Lösung färbt sich innerhalb weniger Minuten braun, und es lassen sich nur Zersetzungsprodukte und  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mn}$  isolieren.

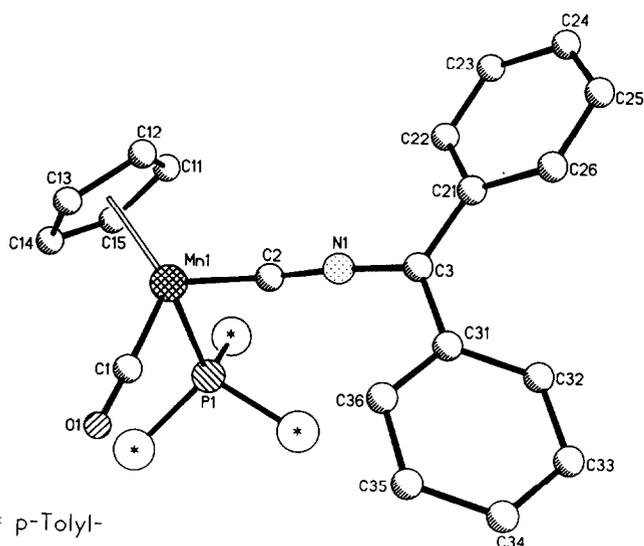
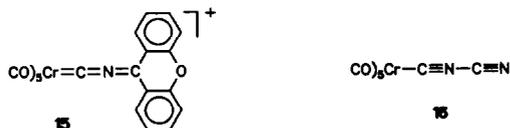


Abb. 2. Struktur des Kations **14a** im Kristall. Alle H-Atome und alle C-Atome der Toly substituenten (mit Ausnahme der *ipso*-C-Atome) wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die **13a-c** entsprechenden Chrom- und Wolfram-Komplexe waren bereits früher hergestellt und charakterisiert worden [3].

Die Struktur von **14a-BF<sub>4</sub>** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert (Tab. 2 und 4, Abb. 2). Die Verbindung (aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisiert) enthält pro Elementarzelle noch ein Molekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Das Manganatom ist pseudooktaedrisch koordiniert (C1-Mn-P1 88.5(3)°, C1-Mn-C2 94.5(3)°, P1-Mn-C2 94.6(3)°), der Cp-Ring überdeckt eine Oktaederfläche. Das Mn-C2-N1-C3-Fragment ist nicht streng linear (Mn-C2-N1 176.3(7)°, C2-N1-C3 174.4(8)°), die beiden C-N-Abstände unterscheiden sich stark. Eine Abweichung von der Linearität und eine ähnliche Bindungslängenabfolge (kurz/lang) wurde bereits beim einzigen bisher röntgenstrukturanalytisch untersuchten 2-Azoniaallenyliden-Komplex **15-BF<sub>4</sub>** (Cr-C-N 179.0(6)°, C-N-C 170.9(6)° [3]) und meist auch bei Allenyliden-Komplexen [12] beobachtet. Der C1-N1-Abstand in **14a** liegt mit 1.184(9) Å bereits im Dreifachbindungsbereich (zum Vergleich: *d*(CN) = 1.158 Å in MeC≡N [13], 1.167 Å in MeN≡C [14] und 1.167(5) Å im Cyanoisonitril-Komplex **16** [15]), entspricht jedoch dem in **15** (1.184(7) Å) [3].

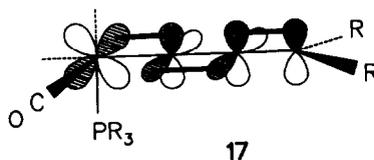


Da C2 sp- und C3 sp<sup>2</sup>-hybridisiert ist, ist zu erwarten, daß N1-C3 länger als C2-N1 ist. Die N1-C3-Bindung (1.313(9) Å) ist jedoch ungewöhnlich lang, allerdings geringfügig kürzer als in **15** (1.343(7) Å) und erwartungsgemäß signifikant kürzer als in **4a**. Im Kation [OCNC(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-*p*)Ph]<sup>+</sup> [16], das sich von **14a** durch einen isolobalen Austausch von Cp(CO)<sub>2</sub>Mn gegen O ableitet, betragen die entsprechenden Abstände 1.24(1) und 1.34(1) Å.

Die Mn-C2-Bindung (1.792(7) Å) ist signifikant kürzer als die Mn-C(Carben)-Bindung in nicht-heteroatom-stabilisierten Carben-Komplexen wie in Cp(CO)<sub>2</sub>Mn=CMe<sub>2</sub> (1.868(10) Å) [17] und Cp(CO)<sub>2</sub>Mn=C(Ph)H (1.846(8) Å) [11]) oder in **4a**, aber annähernd vergleichbar mit der Mn-C(Allenyliden)-Bindung in Cp(CO)<sub>2</sub>Mn=C=C=C(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> (1.806(6) Å [18]). Dies illustriert den partiellen Dreifachbindungscharakter der Mn-CN-Bindung (vergleiche C in Gl. (1)).

Das Manganatom in **14a** ist ein stereogenes Zentrum. Die beiden Liganden, CO und PTol<sub>3</sub>, besitzen deutlich unterschiedliche π-Akzeptorfähigkeiten. Damit sind zwei verschiedene Einstellungen der 2-Azoniaallenyliden-Ebene N1/C3/C21/C31 und der Mn-CO-Achse zueinander möglich: die Mn-CO-Achse

liegt entweder (a) in der 2-Azoniaallenyliden-Ebene oder (b) steht auf ihr senkrecht. Wegen der im Vergleich mit CO wesentlich geringeren Rückbindungsfähigkeit von PTol<sub>3</sub> ist die Anordnung (a) als energetisch günstiger zu erwarten (vergleiche die vereinfachte schematische Darstellung Formel 17).



Die im Kristall beobachtete Konformation bestätigt weitgehend diese Annahme. Allerdings ist die Mn-CO-Bindung leicht aus der Ebene herausgekippt, der C1-Mn-C3-C31-Diederwinkel beträgt 17°.

Diese strukturellen Befunde sprechen dafür, daß das Kation **14a** (und zweifellos auch die Kationen **13**) hauptsächlich durch die Grenzstruktur B (Gl. (1)) als carbokationische Isonitril-Komplexe mit einer geringeren Beteiligung von A und C zu beschreiben sind. Den Grenzstrukturen A und C dürfte bei **13** und **14** jedoch ein größeres Gewicht zukommen als bei den analogen Chrom- und Wolfram-Komplexen.

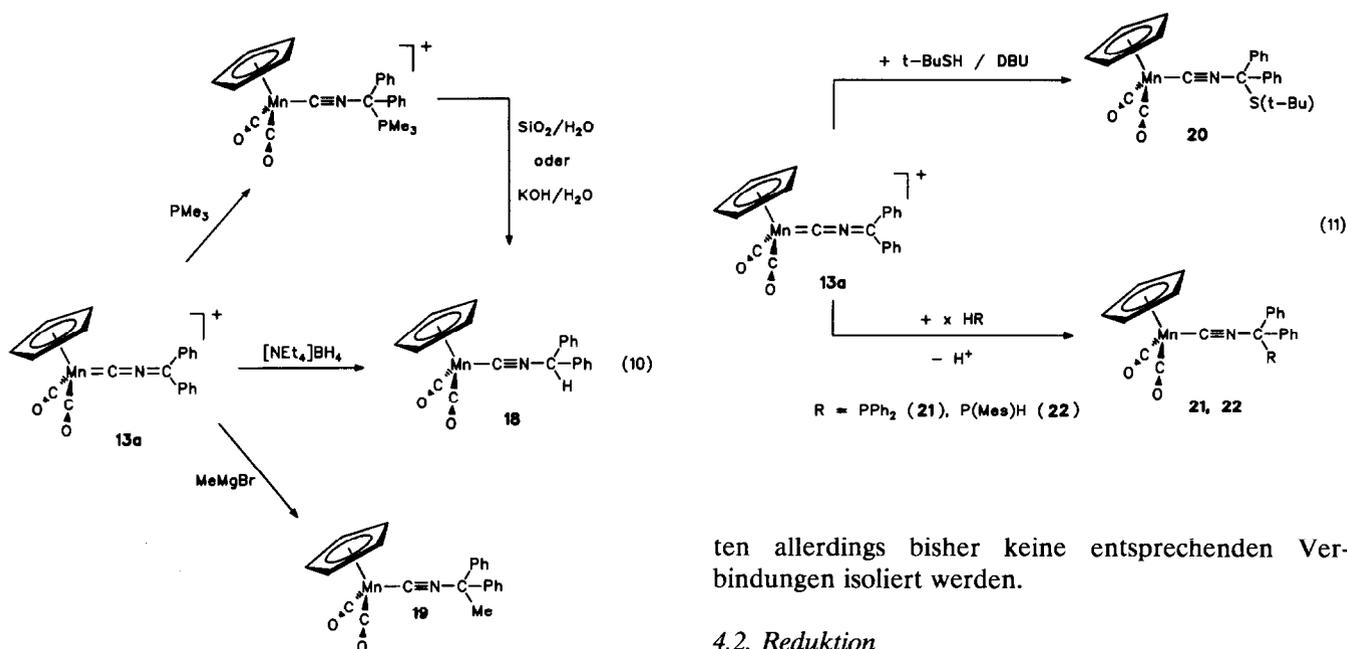
Diese Folgerungen werden durch die IR- und UV/Vis-spektroskopischen Daten von **13** und **14a** gestützt. Die CNC-Streckschwingung liegt um ca. 270 cm<sup>-1</sup> bei höheren Energien als in den Ausgangsverbindungen **3** und damit nahezu im Bereich der C-N-Absorption von Isonitril-Komplexen mit stark elektronenziehenden Substituenten (1952 cm<sup>-1</sup> in **16**), wegen der geringeren Bedeutung der Grenzstruktur B jedoch um 12 bis 34 cm<sup>-1</sup> bei kleineren Wellenzahlen als in den analogen 2-Azoniaallenyliden-Chrom-Komplexen. Die einem MLCT-Übergang zuzuordnende langwelligste Absorption erfolgt bei allen Mn-Kationen **13** und **14a** bei höheren Energien als bei den Cr-Kationen. Das Ausmaß der hypsochromen Verschiebung ist substituentenabhängig: für R = <sup>t</sup>Bu ist sie am geringsten. Erwartungsgemäß beobachtet man beim Wechsel von **13a** zu **14a** eine zusätzliche hypsochrome Verschiebung (um 24 nm).

Insgesamt wirkt sich ein Wechsel des L<sub>n</sub>M-Fragments bei 2-Azoniaallenyliden-Kationen jedoch weniger stark auf die C-N-C-Einheit aus als bei den neutralen Alkylidenaminocarben-Komplexen **3/5**.

#### 4. Reaktionen von **13a-BF<sub>4</sub>**

##### 4.1. Reaktionen mit Nukleophilen

Die strukturellen und spektroskopischen Daten von **14a-BF<sub>4</sub>** lassen erwarten, daß die Reaktivität der Kationen **13** und **14a** vom carbokationischen sp<sup>2</sup>-Zentrum C3 (siehe Gl. (1); entsprechend Grenzstruktur B) do-



miniert wird, wenn auch in etwas geringerem Ausmaß als bei den Chrom- und Wolfram-Komplexen. Diese Vermutung wird durch die experimentellen Befunde bestätigt. Wie bereits oben beschrieben, addiert sich Diethylether bei **13a**-BF<sub>4</sub>, teilweise reversibel, an das C3-Atom (Gl. (9)). Trimethylphosphan wird ebenfalls an C3 addiert (Gl. (10)). Das Addukt [IR:  $\nu(\text{CO}) = 2023$  s,  $1916$  vs  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CN}) = 2056$   $\text{cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, Raumtemp.):  $\delta = 2.27$  (d, 13.4 Hz, 9 H, Me), 4.88 (s, 5 H, Cp), 7.6 (m, 10 H, Ph)] reagiert bei der Chromatographie an Kieselgel oder beim Versetzen mit KOH/H<sub>2</sub>O zu Me<sub>3</sub>PO und dem neutralen Isonitril-Komplex **18** weiter. Dieser wird auch bei der Reaktion von **13a**-BF<sub>4</sub> mit [NEt<sub>4</sub>]BH<sub>4</sub> erhalten (Gl. (10)). Neutrale Isonitril-Komplexe werden auch bei Umsetzungen von **13a**-BF<sub>4</sub> mit Alkylcarbanionen gebildet: mit Methylolithium oder Methylmagnesiumiodid entsteht **19** (Gl. (10)).

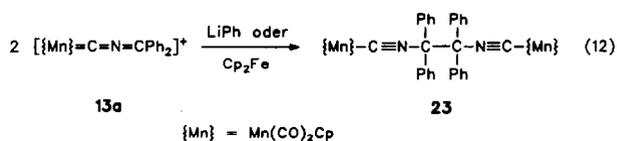
Aufgrund der hohen C3-Lewis-Azidität sollten sich die Kationen **13** und **14a** als Edukte für die Synthese unterschiedlich funktionalisierter Isonitril-Komplexe eignen: so sind z.B. organyl-thio-substituierte Isonitril-Komplexe durch Reaktion von **13a**-BF<sub>4</sub> mit Thiolen und einer Hilfsbase (DBU), phosphan-substituierte Isonitril-Komplexe durch Reaktion von **13a**-BF<sub>4</sub> mit primären oder sekundären Phosphanen zugänglich. Beispiele sind in Gl. (11) zusammengefaßt. Bei den Reaktionen mit Phosphanen kann überschüssiges Phosphan die Funktion der Hilfsbase übernehmen.

Mit Alkoholen wie Methanol oder t-Butanol kann

ten allerdings bisher keine entsprechenden Verbindungen isoliert werden.

#### 4.2. Reduktion

Im Gegensatz zu den Reaktionen mit Alkylcarbanionen erfolgt bei der Reaktion mit Lithiumphenyl in Diethylether nicht Addition unter Bildung eines einkernigen Isonitril-Komplexes (vergleiche Gl. (10)) sondern Reduktion von **13a** und Dimerisierung des resultierenden Radikals zum zweikernigen Komplex **23** (isolierte Ausbeute: 58%; Gl. (12)). [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>-</sup> fungiert also nicht als Carbanion sondern als Reduktionsmittel. In dieser Rolle kann es auch durch Ferrocen ersetzt werden: die Reaktion von **13a**-BF<sub>4</sub> mit Cp<sub>2</sub>Fe ergibt **23** mit über 88% Ausbeute.



Ein vergleichbarer zweikerniger Isonitrilwolfram-Komplex war bereits früher als Produkt einer reduktiven Dimerisierung von [(CO)<sub>5</sub>W=C=N=CPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup> bei der Reaktion des AlBr<sub>4</sub><sup>-</sup>-Salzes mit THF erhalten worden [4]. Überraschenderweise entstand unter analogen Bedingungen bei der Chrom-Verbindung der eine CPh<sub>2</sub>-Gruppe weniger enthaltende zweikernige Bis-isonitril-Komplex [19], bei der Reduktion mit Ferrocen hingegen der Komplex (CO)<sub>5</sub>Cr-C≡N-CPh<sub>2</sub>-CPh<sub>2</sub>-N=C-Cr(CO)<sub>5</sub> [20]. Bei den mesityl-substituierten 2-Azoniaallenyliden-Komplexen [(CO)<sub>5</sub>M=C=N=C(Mes)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (M = Cr, W) unterbleibt die Dimerisierung der Reduktionsprodukte. Da die *o*-Methylgruppen das  $\gamma$ -C-Atom wirkungsvoll abschirmen, bleibt die Reaktion auf der Stufe der radikalischen Isonitril-Komplexe stehen [5,20].

## 5. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre ( $N_2$  oder Argon) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet ( $Na$ ,  $CaH_2$ ) und ebenso wie die zur Chromatographie verwendeten stationären Phasen [Kieselgel (Fa. Baker Nr. 70241) und  $Al_2O_3$ ] mit Stickstoff gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysereine Substanzen und sind nicht optimiert. Benzophenonimin [21], Xanthonimin [22], t-Butyl-tolylketimin [23], Phenyl-i-propylketimin [23], Kalium-bis-trimethylsilylamid [24], Diphenylphosphan [25] und Mesitylphosphan [26] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Alle anderen Chemikalien waren handelsüblich.

### 5.1. Dicarboxyl(cyclopentadienyl)[diphenylmethylenamino(ethoxy)carben]mangan (3a)

Zu einer Lösung von 4.5 g (25 mmol) Benzophenonimin in 50 ml  $Et_2O$  gibt man bei  $-40^\circ C$  25 ml einer 1 M  $KN(SiMe_3)_2$ -Lösung in Toluol/Diethylether (3:1). Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. fügt man 4.1 g (20 mmol)  $Cp(CO)_3Mn$  (1) zu und rührt weiter, bis die anfänglich rote Lösung zu einer orangen Gallerte geworden ist. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vak. bis zur Trockne (!) wird der Rückstand bei  $0^\circ C$  mit einer Lösung von 5.7 g (30 mmol)  $[Et_3O]BF_4$  in 50 ml  $CH_2Cl_2$  versetzt. Man erhält eine schwarz-braune Lösung, die über eine 5 cm-Schicht von basischem  $Al_2O_3$  filtriert und anschließend bei  $-20^\circ C$  mit Pentan/ $CH_2Cl_2$  (3:1) an basischem  $Al_2O_3$  chromatographiert wird. Es wird eine braune Zone eluiert. Nach Entfernen des Solvens im Vak. wird der Rückstand aus 100 ml Pentan/ $CH_2Cl_2$  (4:1) umkristallisiert. Schwarze Kristalle. Ausb. 5.7 g (69% bez. auf 1). Schmp.:  $130^\circ C$  (unter Zers.). IR (n-Pentan):  $\nu(CO) = 1958$  s, 1947 vs, 1899 s, 1885 vs  $cm^{-1}$ ; IR (KBr):  $\nu(CN) = 1623$  w  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton, 273 K):  $\delta = 7.55$  (s, 10 H, Ph), 4.37 (s, 5 H, Cp), 4.20 (q, 7.1 Hz, 2 H,  $OCH_2CH_3$ ), 1.35 (t, 7.1 Hz, 3 H,  $OCH_2CH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 273 K):  $\delta = 272.7$  (Carben-C), 232.6 (CO), 148.6 (N=C), 135.4, 130.9, 130.2, 128.2 (Ph), 84.2 (Cp), 68.1 ( $OCH_2$ ), 14.7 ( $OCH_2CH_3$ ). UV/VIS ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 460$  nm (3.19). Analyse: Gef.: C, 66.75; H, 4.87; N, 3.42.  $C_{23}H_{20}MnNO_3$  ber.: C, 66.83; H, 4.88; N, 3.39%; Mol.-Gew. 413.3.

### 5.2. Dicarboxyl(cyclopentadienyl)[ethoxy(9-xanthylden-amino)carben]mangan (3b)

Die Darstellung und Reinigung von 3b erfolgt analog der von 3a aus 4.9 g (25 mmol) Xanthonimin, 4.1 g (20 mmol) 1 und 5.7 g (30 mmol)  $[Et_3O]BF_4$ . Der Komplex wird aus 40 ml Diethylether umkristallisiert.

Schwarze Nadeln. Ausb.: 3.8 g (44% bez. auf 1). Zers. ab  $130^\circ C$ . IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu(CO) = 1932$  s, 1862 s  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton, 273 K):  $\delta = 8.0$ , 7.7, 7.4 (8 H,  $C_6H_4$ ), 4.5 (5 H, Cp), 4.0 (2 H,  $OCH_2$ ), 1.3 (3 H,  $OCH_2CH_3$ ), alle Signale breit.  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 273 K):  $\delta = 263$  (breit, Carben-C), 233 (breit, CO), 154.1 (N=C), 133.4, 131.0, 127.8, 124.3, 117.9, 116.9 ( $C_6H_4$ ), 84.6 (Cp), 66.9 ( $OCH_2$ ), 14.7 ( $OCH_2CH_3$ ). UV/VIS ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 480$  nm (3.05); MS (FAB):  $m/z(\%) = 427$  (43) [ $M^+$ ], 371 (62) [ $M^+ - 2CO$ ], 206 (10) [9-Isocyanoxanthenium]. Analyse: Gef.: C, 64.63; H, 4.28; N, 3.15.  $C_{23}H_{18}MnNO_4$  ber.: C, 64.64; H, 4.25; N, 3.28%; Mol.-Gew. 427.3.

### 5.3. Dicarboxyl(cyclopentadienyl)[di-t-butylmethylenamino(ethoxy)carben]mangan (3c)

Zu einer Suspension von 0.25 g (21 mmol) Na-Sand in 40 ml Pentan gibt man 1.1 ml (10 mmol) Pivalonitril. Nach 15 min Ultraschallbehandlung wird das Solvens im Vak. entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml THF aufgenommen und bei  $0^\circ C$  mit 0.9 g (4.5 mmol) 1 versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens im Vak. entfernt. Zum Rückstand gibt man 4.7 g (25 mmol)  $[Et_3O]BF_4$  in 40 ml  $CH_2Cl_2$  und dann 45 ml Pentan. Anschließend wird die Lösung bei  $-20^\circ C$  mit Pentan/Toluol (1:1) an basischem  $Al_2O_3$  chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. erhält man 3c als sehr luftempfindliches gelbes Öl. Ausb. 0.74 g (44% bez. auf 1). IR (Pentan):  $\nu(CO) = 1933$  s, 1863 vs  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton, 263 K):  $\delta = 4.48$  (s, 5 H, Cp), 3.73 (q, 6.9 Hz, 2 H,  $OCH_2$ ), 1.29 (s, 21 H,  $t$ -Bu und  $OCH_2CH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton, 263 K):  $\delta = 234.3$  (CO), 221.7 (Carben-C), 155.1 (N=C), 83.1 (Cp), 65.9 ( $OCH_2$ ), 41.3 ( $CMe_3$ ), 29.4 [ $C(CH_3)_3$ ], 14.5 ( $OCH_2CH_3$ ). Analyse: Gef.: C, 61.01; H, 7.42; N, 3.83.  $C_{19}H_{28}MnNO_3$  ber.: C, 61.12; H, 7.56; N, 3.75%; Mol.-Gew. 373.4.

### 5.4. Dicarboxyl(cyclopentadienyl){[t-butyl(p-tolyl)methylenamino](ethoxy)carben}mangan (3d)

Die Darstellung erfolgt analog 3a aus 4.3 g (25 mmol) t-Butyl(p-tolyl)methylenamin, 4.1 g (20 mmol) 1 und 5.7 g (30 mmol)  $[Et_3O]BF_4$ . Nach Chromatographie bei  $-20^\circ C$  mit Pentan/Toluol (1:1) an basischem  $Al_2O_3$ , Entfernen des Solvens im Vak. und Umkristallisieren aus 50 ml Pentan erhält man rot-braune Kristalle. Ausb. 1.3 g (16% bez. auf 1). Schmp.:  $66^\circ C$ . IR (Pentan):  $\nu(CO) = 1957$ , w, sh, 1948 vs, 1886 m, 1878 vs  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton, 263 K):  $\delta = 7.27$  (4 H,  $C_6H_4$ ), 4.31 (7 H, Cp und  $OCH_2$ ), 2.34 (3 H, p-Me), 1.30 (12 H,  $t$ -Bu und  $OCH_2CH_3$ ); alle Signale breit.  $^{13}C$ -NMR ( $[D_6]$ Aceton, 263 K):  $\delta = 271.3$  (Carben-C), 233.2 (CO), 159.6 (N=C), 139.4, 133.8, 128.9, 127.8 (Aryl-C), 84.0 (Cp), 67.8 ( $OCH_2$ ), 39.8

(CMe<sub>3</sub>), 28.7 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 21.0 (*p*-Me), 14.5 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Analyse: Gef.: C, 61.50; H, 6.32; N, 3.35. C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>MnNO<sub>3</sub> ber.: C, 61.56; H, 6.17; N, 3.21%; Mol.-Gew. 407.4.

#### 5.5. Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[diphenylmethylen-amino(methoxy)carben]mangan (4a)

Die Synthese von **4a** erfolgt analog der von **3a** (siehe 5.1.), die Alkylierung jedoch mit Fluorsulfonsäuremethylester anstatt [Et<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub>. Schwarze Kristalle. Ausb. 4.2 g (52% bez. auf **1**). Schmp.: 136°C. IR (Pentan):  $\nu(\text{CO}) = 1966 \text{ s}, 1950 \text{ vs}, 1902 \text{ s}, 1886 \text{ vs cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, Raumtemp.):  $\delta = 7.55 \text{ (s, 10 H, Ph)}, 4.37 \text{ (s, 5 H, Cp)}, 3.90 \text{ (s, 3 H, OMe)}$ . <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 263 K, TMS):  $\delta = 273.5 \text{ (Carben-C)}, 232.3 \text{ (CO)}, 149.3 \text{ (N=C)}, 135.2, 130.9, 130.1, 128.2 \text{ (Ph)}, 84.1 \text{ (Cp)}, 59.2 \text{ (OMe)}$ . Analyse: Gef.: C, 66.00; H, 4.55; N, 3.60. C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>MnNO<sub>3</sub> ber.: C, 66.17; H, 4.54; N, 3.51%; Mol.-Gew. 399.3.

#### 5.6. Pentacarbonyl{[*t*-butyl(*p*-tolyl)methylenamino](ethoxy)carben}chrom (5d)

Die Darstellung erfolgt entsprechend der von **3a** (5.1.) aus 4.3 g (25 mmol) *t*-Butyl(*p*-tolyl)ketenimin, 25 ml einer 1 M KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung in Toluol/Diethylether (3:1), 4.4 g (20 mmol) Cr(CO)<sub>6</sub> und 5.7 g (30 mmol) [Et<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub>. Nach Chromatographie bei -20°C mit Pentan/Et<sub>2</sub>O (9:1) an Kieselgel und Kristallisation aus 40 ml Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1) erhält man **5d** in Form gelber Kristalle. Ausb. 3.4 g (40% bez. auf Cr(CO)<sub>6</sub>). Schmp.: 69°C. IR (Pentan):  $\nu(\text{CO}) = 2058 \text{ w}, 1977 \text{ vw}, 1934 \text{ vs}, 1923 \text{ m cm}^{-1}$ ; IR (KBr):  $\nu(\text{CN}) = 1720 \text{ w, br cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Raumtemp.):  $\delta = 7.37, 7.26 \text{ (2 d, 4 H, C}_6\text{H}_4\text{-p)}, 3.92 \text{ (m, 2 H, OCH}_2\text{)}, 2.40 \text{ (s, 3 H, p-Me)}, 1.40 \text{ (t und s, 12 H, OCH}_2\text{CH}_3 \text{ und C(CH}_3\text{)}_3\text{)}$ . <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Raumtemp.):  $\delta = 227.2 \text{ (Carben-C)}, 222.7 \text{ (trans-CO)}, 217.2 \text{ (cis-CO)}, 153.3 \text{ (N=C)}, 141.4, 130.9, 129.3, 128.2 \text{ (Aryl-C)}, 67.0 \text{ (OCH}_2\text{)}, 39.3 \text{ (CMe}_3\text{)}, 29.1 \text{ (C(CH}_3\text{)}_3\text{)}, 21.2 \text{ (p-Me)}, 14.2 \text{ (OCH}_2\text{CH}_3\text{)}$ . Analyse: Gef. C, 56.74; H, 5.12; N, 3.31. C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>CrNO<sub>6</sub> ber.: C, 56.74; H, 5.00; N, 3.31%; Mol.-Gew. 423.4.

#### 5.7. Monocarbonyl(cyclopentadienyl)[diphenylmethylen-amino(ethoxy)carben](tri-*p*-tolylphosphan)mangan (6a)

Eine Lösung von 1.2 g (2.7 mmol) **3a** in 250 ml THF wird in Gegenwart von 0.75 g (2.5 mmol) Tri-*p*-tolylphosphan 12 h bei 10°C unter Durchleiten von Stickstoff bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wird der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und bei -20°C an basischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Zunächst werden mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Verunreinigungen und dann mit THF der Komplex **6a** als violette Zone eluiert. Die Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O

(1:1) liefert schwarze Kristalle. Ausb. 0.45 g (24% bez. auf **3a**). Schmp.: schmilzt nicht bis 300°C. IR (THF):  $\nu(\text{CO}) = 1836 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Raumtemp.):  $\delta = 7.8\text{--}7.1 \text{ (22 H, Ph und C}_6\text{H}_4\text{)}, 4.0 \text{ (2 H, OCH}_2\text{)}, 3.8 \text{ (5 H, Cp)}, 2.4 \text{ (9 H, p-Me)}, 1.3 \text{ (3 H, OCH}_2\text{CH}_3\text{)}$ ; alle Signale stark verbreitert. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Raumtemp.):  $\delta = 235 \text{ (CO)}, 151.5 \text{ (N=C)}, 12 \text{ Signale zwischen } 128.3 \text{ und } 137.1, 141.5, 141.6 \text{ (Aryl-C)}, 83.9 \text{ (Cp)}, 66.7 \text{ (OCH}_2\text{)}, 21.3 \text{ (p-Me)}, 15.1 \text{ (OCH}_2\text{CH}_3\text{)}$ , Carben-C n. gef. UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 500 \text{ nm (3.36)}$ . MS (FAB):  $m/z(\%) = 689 \text{ (1) [M}^+\text{]}, 661 \text{ (9) [M}^+ - \text{CO]}, 357 \text{ (100) [M}^+ - \text{CO} - \text{PTol}_3\text{]}$ . Analyse: Gef. C, 72.24; H, 5.80; N, 2.06. C<sub>43</sub>H<sub>41</sub>MnNO<sub>2</sub>P · 0.33 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ber.: C 72.49; H, 5.85; N, 1.95%; Mol.-Gew. 689.7.

#### 5.8. Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[2-methyl-1-phenyl-1-isocyanopropen-1]mangan (7)

Zu einer Lösung von 1.5 g (10.2 mmol) Phenylisopropylketimin in 50 ml Et<sub>2</sub>O gibt man bei -40°C 11 ml einer 1 M KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung in Toluol/Diethylether (3:1), läßt unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen und fügt dann 1.8 g (8.8 mmol) **1** zu. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. versetzt man nach Kühlen auf -40°C mit 12.3 g (12.1 mmol) Chlortrimethylsilan, gelöst in 50 ml Et<sub>2</sub>O, und läßt die Lösung unter Rühren wieder auf Raumtemp. erwärmen. Nach Filtrieren über eine 5 cm-Schicht Kieselgel und Entfernen des Solvens im Vak., Chromatographie bei -20°C an Kieselgel mit Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1) und Kristallisieren aus 30 ml Pentan isoliert man **7** in Form gelber Nadeln. Ausb. 0.9 g (30% bez. auf **1**). Schmp.: 37°C. IR (Pentan):  $\nu(\text{CO}) = 1953 \text{ vs}, 1913 \text{ vs cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CN}) = 2075 \text{ m cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 273 K):  $\delta = 7.41 \text{ (s, 5 H, Ph)}, 4.69 \text{ (s, 5 H, Cp)}, 1.83 \text{ (s, 3 H, Me)}$ , ein Signal unter dem Acetonquintett. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 273 K):  $\delta = 229.6 \text{ (CO)}, 184.9 \text{ (CN)}, 135.3, 132.4 \text{ (C=C)}, 128.5, 128.3, 128.0, 124.2 \text{ (Ph)}, 82.1 \text{ (Cp)}, 21.7, 20.4 \text{ (Me)}$ ; MS (EI):  $m/z(\%) = 333 \text{ (5) [M}^+\text{]}, 277 \text{ (9) [M}^+ - 2 \text{ CO]}, 131 \text{ (90) [Me}_2\text{CCPh}^+\text{]}$ . Analyse: Gef.: C, 64.77; H, 4.81; N, 4.52. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>MnNO<sub>2</sub> ber.: C, 64.87; H, 4.84; N, 4.20%; Mol.-Gew. 333.4.

#### 5.9. Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[3,3-diphenyl-2-azoniaallenyliden]mangan-tetrafluorborat (13a-BF<sub>4</sub>)

In eine Lösung von 1.9 g **3a** in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> leitet man bei -100°C eine halbe min BF<sub>3</sub>-Gas ein. Die Farbe schlägt sofort nach Blau um. Nach 15 min Rühren bei -80°C wird ein Großteil des überschüssigen BF<sub>3</sub> im Vak. (ca. 5 min) entfernt. Durch Zugabe von 100 ml Pentan wird **13a**-BF<sub>4</sub> als schwarzes Öl gefällt. Nach Dekantieren nimmt man dieses wieder in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf und fällt nochmals mit 100 ml Pentan. Das schwarze Öl wird 2 h bei Raumtemp. im

Vak. getrocknet. Ausb. 1.1 g (96% bez. auf **3a**). Das Öl konnte nicht analysenrein erhalten werden. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO}) = 2041$  vs,  $1999$  vs  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CNC}) = 1854$   $\text{m cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 238 K):  $\delta = 7.8$  (10 H, Ph), 5.6 (5 H, Cp).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 263 K):  $\delta = 223$  (CO), 213 ( $\alpha\text{-C}$ ), 162 ( $\gamma\text{-C}$ ), 137, 133, 130 (Ph), 92.3 (Cp); alle Signale verbreitert.

#### 5.10. Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[3,3-*o*'-diphenyl-etherdiyl-2-azoniaallenyliden]mangan-tetrafluoroborat (**13b-BF<sub>4</sub>**)

Die Umsetzung von 2.0 g (4.7 mmol) **3b** mit  $\text{BF}_3$  erfolgt wie bei 5.9. **13b-BF<sub>4</sub>** kann durch Überschichten der so erhaltenen Lösung mit 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-40^\circ\text{C}$  kristallisiert werden. Nach einmaliger Wiederholung der Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  ist das Produkt analysenrein. Schwarz-blaues Pulver. Ausb. 2.1 g (96% bez. auf **3b**). Schmp.:  $171^\circ\text{C}$ . IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO}) = 2029$  vs.  $1977$   $\text{s cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C=N=C}) = 1896$   $\text{s, br cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_3]$ Acetonitril, 273 K):  $\delta = 8.2$ , 7.9, 7.8 (8 H, Xanthenyl), 5.4 (5 H, Cp); alle Signale breit.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_3]$ Acetonitril, 273 K):  $\delta = 225$  (CO),  $\alpha\text{-C}$  n.g.f., 157.8 ( $\gamma\text{-C}$ ), 141.4, 128.6, 127.6, 120.1 (Aryl-C), 90.2 (Cp). UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 598$  br (4.32), 360 nm (4.42). MS (FAB):  $m/z(\%) = 382$  (17) [ $\text{M}^+ - \text{BF}_4$ ]. Analyse: Gef. C, 53.23; H, 2.84; N, 2.84.  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{MnNO}_3$  ber.: C, 53.77; H, 2.79; N, 2.99%; Mol.-Gew. 469.1.

#### 5.11. Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[3,3-*di-t*-butyl-2-azoniaallenyliden]mangan-tetrafluoroborat (**13c-BF<sub>4</sub>**)

Beim Einleiten von  $\text{BF}_3$  in eine Lösung von **3c** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-100^\circ\text{C}$  schlägt die Farbe der Lösung sofort nach Grün um. Bei Versuch der Aufarbeitung analog 5.9. oder 5.10. erfolgt Zersetzung. **13c-BF<sub>4</sub>** konnte daher nur anhand der IR- und UV/Vis-Spektren identifiziert werden. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO}) = 2050$  vs,  $2004$   $\text{s cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CNC}) = 1838$   $\text{cm}^{-1}$ . UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 675$  nm.

#### 5.12. Monocarbonyl(cyclopentadienyl)(*tri-p*-tolylphosphan)[3,3-diphenyl-2-azoniaallenyliden]mangan-tetrafluoroborat (**14a-BF<sub>4</sub>**)

Die Umsetzung von **6a** [0.30 g (0.43 mmol)] mit  $\text{BF}_3$  und die anschließende Reinigung und Isolierung von **14a-BF<sub>4</sub>** erfolgen analog 10. Rote Nadeln. Ausb. 0.26 g (84% bez. auf **6a**). Schmp.:  $136^\circ\text{C}$  (Zers.). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO}) = 1955$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C=N=C})$  nicht gefunden.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemp.):  $\delta = 7.8$ –7.1 (22 H, Ph und  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 5.3 (5 H, Cp), 2.3 (9 H, *p*-Me); alle Signale breit.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemp.):  $\delta = 230$  (CO), 207 ( $\alpha\text{-C}$ ), 151.5 ( $\gamma\text{-C}$ ), 141.4, 136.8, 134.0, 132.6, 130.6, 130.3, 129.7, 129.6, 128.3 (Aryl-C), 93.5 (Cp), 21.4 (*p*-Me).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemp.):  $\delta = 69.6$ . MS (FAB):  $m/z(\%) = 644$  (35) [ $\text{M}^+ - \text{BF}_4$ ], 424 (100) [644

–  $\text{NPh}_2$ ]; UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 536$  nm, br (4.26). Analyse: Gef. C, 63.11; H, 4.88; N, 1.92.  $\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{MnNOP} \cdot 0.75 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  ber.: C, 63.06; H, 4.75; N, 1.76%; Mol.-Gew. 795.1.

#### 5.13. Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(diphenylmethylisonitril)mangan (**18**)

Zu einer blauen Lösung von 1.1 g **13a-BF<sub>4</sub>** (2.4 mmol) in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man bei Raumtemp. festes  $[\text{Net}_4]\text{BH}_4$ . Unter Aufschäumen färbt sich die Lösung gelb. Das Solvens wird im Vak. entfernt und der Rückstand mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1) bei  $-20^\circ\text{C}$  an Kieselgel chromatographiert. Die gelbe Zone wird eluiert. Nach Umkristallisieren aus 30 ml Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (9:1) erhält man **18** in Form gelber Nadeln. Ausb. 0.60 g (68% bez. auf **13a-BF<sub>4</sub>**). Schmp.:  $76^\circ\text{C}$ . IR (Pentan):  $\nu(\text{CO}) = 1954$  s,  $1911$  vs  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CN}) = 2098$  m, br  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton, Raumtemp.):  $\delta = 7.5$ –7.3 (m, 10 H, Ph), 6.29 (s, 1 H, C-H), 4.68 (s, 5 H, Cp).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton, Raumtemp.):  $\delta = 230.7$  (CO), 185.1 (C=N), 141.0, 129.7, 128.8, 127.1 (Ph), 82.9 (Cp), 65.0 (CN-C). MS (EI):  $m/z(\%) = 369$  (2) [ $\text{M}^+$ ], 313 (1) [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ ], 167 (84) [ $\text{CPh}_2\text{H}^+$ ], 165 (51) [Indenylkat.]. Analyse: Gef.: C, 68.23; H, 4.39; N, 3.97.  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{MnNO}_2$  ber.: C, 68.30; H, 4.37; N, 3.79%; Mol.-Gew. 369.3.

#### 5.14. Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(1,1-diphenylethylisonitril)mangan (**19**)

Zu einer Lösung von 1.2 g (2.6 mmol) **13a-BF<sub>4</sub>** in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man bei  $0^\circ\text{C}$  eine Lösung von Methylmagnesiumiodid (1 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ ). Die Aufarbeitung erfolgt analog 5.12. Umkristallisieren aus 50 ml Pentan gibt gelbe Nadeln. Ausb. 0.45 g (45% bez. auf **13a-BF<sub>4</sub>**). Schmp.:  $97^\circ\text{C}$ . IR (Pentan):  $\nu(\text{CO}) = 1954$  s,  $1911$  vs  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CN}) = 2089$  w, br  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton, Raumtemp.):  $\delta = 7.5$ –7.3 (m, 10 H, Ph), 4.68 (s, 5 H, Cp), 2.16 (s, 3 H, Me).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton, Raumtemp.):  $\delta = 230.7$  (CO), 185.1 (C=N), 145.1, 129.4, 128.5, 126.4 (Ph), 82.9 (Cp), 69.8 (CN-C), 31.4 (Me). MS (EI):  $m/z(\%) = 383$  (1) [ $\text{M}^+$ ], 327 (0.3) [ $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ ], 300 (1) [ $\text{M}^+ - \text{Cp} - \text{CO}$ ], 203 (2) [ $\text{M}^+ - \text{Ph}_2\text{C}_2\text{H}_2$ ], 181 (93) [ $\text{CPh}_2\text{Me}^+$ ]. Analyse: Gef. C, 68.83; H, 4.77; N, 3.81.  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{MnNO}_2$  ber.: C, 68.93; H, 4.73; N, 3.65%; Mol.-Gew. 383.3.

#### 5.15. Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[*t*-butylthio(diphenyl)methylisonitril]mangan (**20**)

Eine Lösung von 1.1 g (2.4 mmol) **13a-BF<sub>4</sub>** in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $-40^\circ\text{C}$  mit 1.0 ml (8.9 mmol) *t*-Butylmercaptan und nach 10 min Rühren mit 1.0 ml (10 mmol) DBU versetzt. Die ursprünglich blaue Lösung färbt sich gelb. Nach Entfernen des Solvens im Vak. wird der Rückstand mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:1) bei  $-20^\circ\text{C}$  an Kieselgel chromatographiert. Die gelbe

Zone wird eluiert. Umkristallisieren aus 50 ml Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (9:1) liefert **20** in Form gelber Kristalle. Ausb. 0.57 g (52% bez. auf **13a**-BF<sub>4</sub>). Schmp.: 94°C. IR (Pentan):  $\nu(\text{CO}) = 1953$  s, 1913 vs cm<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{CN}) = 2087$  w, br cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 273 K):  $\delta = 7.6\text{--}7.4$  (m, 10 H, Ph), 4.79 (s, 5 H, Cp), 1.26 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 273 K):  $\delta = 229.0$  (CO), 186.7 (C≡N), 141.3, 128.1, 126.6 (Ph), 81.8 (Cp), 75.7 (CN-C), 49.1 (SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.6 (SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). MS (EI):  $m/z$  (%) = 457 (0.2) [M<sup>+</sup>], 400 (0.01) [M<sup>+</sup> - (<sup>t</sup>Bu)], 368 (1) [400 - S], 312 (9) [368 - 2 CO], 344 (1) [400 - 2 CO], 255 (25) [CPh<sub>2</sub>(S<sup>t</sup>Bu)<sup>+</sup>], 165 (100) [Indenylkat.]. Analyse: Gef. C, 65.39; H, 5.31; N, 3.31. C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>MnNO<sub>2</sub>S ber.: C, 65.64; H, 5.29; N, 3.06%; Mol.-Gew. 457.5.

#### 5.16. Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[diphenylphosphino(diphenyl)methylisonitril]mangan (21)

Zu 1.1 g (2.4 mmol) **13a**-BF<sub>4</sub> in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gibt man bei -40°C portionsweise so lange Diphenylphosphan, bis sich die zunächst blaue Lösung entfärbt hat. Anschließend wird wie bei 5.15. aufgearbeitet. Gelbe Kristalle. Ausb. 0.67 g (50% bez. auf **13a**-BF<sub>4</sub>). Schmp. 131°C. IR (Pentan):  $\nu(\text{CO}) = 1952$  vs, 1907 s cm<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{CN}) = 2093$  m, br cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 273 K):  $\delta = 7.8\text{--}7.2$  (m, 20 H, Ph), 4.57 (s, 5 H, Cp). <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 273 K):  $\delta = 230.2$  (CO), 180.9 (C≡N), 11 Signale zwischen 126.4 und 134.8, 141.6, 141.8 (Ph), 82.4 (Cp), 73.3 (d,  $J_{\text{PC}} = 38$  Hz, CN-C). <sup>31</sup>P-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, Raumtemp.):  $\delta = +26.9$ . MS (EI):  $m/z$  (%) = 553 (0.1) [M<sup>+</sup>], 368 (3) [M<sup>+</sup> - PPh<sub>2</sub>], 312 (34) [368 - 2 CO], 377 (0.5) [Isonitrilligand], 351 (9) [377 - CN], 185 (58) [PPh<sub>2</sub><sup>+</sup>], 183 (100) [CNCPh<sub>2</sub>H<sup>+</sup>], 165 (81) [Indenylkat.]. Analyse: Gef. C, 71.17; H, 4.55; N, 2.69. C<sub>33</sub>H<sub>25</sub>MnNO<sub>2</sub>P ber.: C, 71.61; H, 4.55; N, 2.53%. Mol.-Gew. 552.5.

#### 5.17. Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[mesitylphosphino(diphenyl)methylisonitril]mangan (22)

Analog 5.16. werden 1.1 g (2.4 mmol) **13a**-BF<sub>4</sub> mit Mesitylphosphan umgesetzt und aufgearbeitet. Gelbe Kristalle. Ausb. 0.49 g (39% bez. auf **13a**-BF<sub>4</sub>). Schmp. 126°C. IR (Pentan):  $\nu(\text{CO}) = 1952$  vs, 1908 vs; cm<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{CN}) = 2090$  w, br cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 273 K):  $\delta = 7.4$  (m, 10 H, Ph), 6.96 (s, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 5.15 (d,  $J_{\text{PH}} = 226$  Hz, 1 H, P-H), 4.51 (s, 5 H, Cp), 2.24 (s, 3 H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2.08 (s, 6 H, *o*-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 273 K):  $\delta = 230.2$  (CO), 182.3 (C≡N), 9 Signale zwischen 125.6 und 129.8, 7 Signale zwischen 140.3 und 144.6 (Aryl), 82.4 (Cp), 70.5 (d,  $J_{\text{PC}} = 22$  Hz, CN-C), 23.3 (d,  $J_{\text{PC}} = 9$  Hz, *p*-CH<sub>3</sub>), 20.7 (*o*-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>P-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, Raumtemp.):  $\delta = -30.4$  (d, 225 Hz). MS (EI):  $m/z$  (%) = 519 (2) [M<sup>+</sup>], 368 (9) [M<sup>+</sup> - PHMes], 312 (9) [368 - 2 CO], 165 (100) [Indenylkat.]. Analyse:

Gef. C, 69.30; H, 5.26; N, 2.71. C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>MnNO<sub>2</sub>P ber.: C, 69.36; H, 5.24; N, 2.70%. Mol.-Gew. 519.4.

#### 5.18. $\mu$ -[1,2-Diisocyno-1,1,2,2-tetraphenylethan]bis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan] (23)

##### (a) Durch Reaktion von **13a**-BF<sub>4</sub> mit Phenyllithium

1.1 g (2.4 mmol) **13a**-BF<sub>4</sub> werden mit 20 ml Et<sub>2</sub>O überschichtet und mit 3.5 ml einer 0.73 M Lösung von Phenyllithium in Et<sub>2</sub>O versetzt. Nach 5 min Ultraschallbehandlung erhält man eine homogene, gelbe Lösung. Nach Entfernen des Solvens wird der Rückstand bei -20°C mit Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:2) an Kieselgel chromatographiert. Nach Umkristallisieren aus 20 ml Et<sub>2</sub>O erhält man gelbe Kristalle von **23**. Ausb. 0.55 g (62% bez. auf **13a**-BF<sub>4</sub>).

##### (b) Durch Reaktion von **13a**-BF<sub>4</sub> mit Ferrocen

Zu einer blauen Lösung von 1.2 g (2.4 mmol) **13a**-BF<sub>4</sub> in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gibt man 0.6 g (3.2 mmol) Ferrocen: Die Lösung färbt sich gelb. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (a). Ausb. 0.78 g (88% bez. auf **13a**-BF<sub>4</sub>).

Schmp.: 161°C. IR (Et<sub>2</sub>O):  $\nu(\text{CO}) = 1953$  s, sh, 1945 vs, 1906 vs cm<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{CN}) = 2092$  m, br, 2057 w, br cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, Raumtemp.):  $\delta = 7.29$  (s, 20 H, Ph), 4.72 (s, 10 H, Cp). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 263 K):  $\delta = 228.9$  (CO), 186.6 (C≡N), 140.1, 129.2, 127.9, 127.5 (Ph), 81.8 (Cp), 78.0 (CN-C). Analyse: Gef. C, 68.41; H, 4.26; N, 3.80. C<sub>42</sub>H<sub>30</sub>Mn<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ber.: C, 68.48; H, 4.11; N, 3.80%; Mol.-Gew. 736.5.

#### 5.19. Röntgenstrukturanalysen von **4a** und **14a**-BF<sub>4</sub> [27\*]

Die Einkristalle von **4a** (aus Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1) und **14a**-BF<sub>4</sub> (aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O (2:1)) wurden bei Raumtemperatur in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Die Ermittlung der Elementarzelle und die Datensammlung erfolgten auf einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung,  $\lambda = 71.073$  pm). Die Bindungsabstände und -winkel sowie die Koordinaten der Nicht-H-Atome sind in den Tabellen 1–4 zusammengestellt. Die Strukturen wurden mit Patterson- (**4a**) bzw. direkten Methoden (**14a**-BF<sub>4</sub>) unter Verwendung des Programmpaketes SHELXTL PLUS gelöst und verfeinert. Die H-Atome wurden in idealisierter Geometrie berechnet und verfeinert.

**4a**: C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>MnNO<sub>3</sub>, Molmasse: 399.3, Kristallgröße 0.5 · 0.6 · 0.7 mm<sup>3</sup>, triklin, Raumgruppe:  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.434(2)$ ,  $b = 10.528(2)$ ,  $c = 10.613(2)$  Å,  $\alpha = 103.35(1)$ ,  $\beta = 101.78(1)$ ,  $\gamma = 104.59(1)^\circ$ ,  $V = 953.2$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.39$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.684$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 412$ , Temp. -43°C,  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 1.0^\circ$ ,  $2\theta$ -Scan-Bereich: 4.0 bis 52.0°, Geschwindigkeit: 2.0 bis 29.3° min<sup>-1</sup>, 3712

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

TABELLE 2. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in **14a**-BF<sub>4</sub> (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern; für die Atomnummerierung siehe Abb. 2)

| Bindungslängen   |           |                  |           |
|------------------|-----------|------------------|-----------|
| Mn(1)–C(11)      | 2.171(8)  | Mn(1)–C(12)      | 2.134(9)  |
| Mn(1)–C(13)      | 2.125(9)  | Mn(1)–C(14)      | 2.151(7)  |
| Mn(1)–C(15)      | 2.151(5)  | Mn(1)–C(1)       | 1.802(8)  |
| Mn(1)–C(2)       | 1.792(7)  | Mn(1)–P(1)       | 2.300(2)  |
| C(2)–N(1)        | 1.184(9)  | N(1)–C(3)        | 1.313(9)  |
| C(3)–C(21)       | 1.473(12) | C(3)–C(31)       | 1.460(10) |
| P(1)–C(41)       | 1.821(6)  | P(1)–C(51)       | 1.822(7)  |
| P(1)–C(61)       | 1.820(6)  |                  |           |
| Bindungswinkel   |           |                  |           |
| C(1)–Mn(1)–C(2)  | 94.5(3)   | C(1)–Mn(1)–P(1)  | 88.5(3)   |
| C(2)–Mn(1)–P(1)  | 94.6(3)   | Mn(1)–C(1)–O(1)  | 177.9(8)  |
| Mn(1)–C(2)–N(1)  | 176.3(7)  | C(2)–N(1)–C(3)   | 174.4(8)  |
| N(1)–C(3)–C(21)  | 117.5(6)  | N(1)–C(3)–C(31)  | 116.7(7)  |
| C(21)–C(3)–C(31) | 125.9(6)  | C(3)–C(21)–C(22) | 120.4(6)  |
| Mn(1)–P(1)–C(41) | 114.0(2)  | Mn(1)–P(1)–C(51) | 112.6(3)  |
| Mn(1)–P(1)–C(61) | 115.6(2)  | C(41)–P(1)–C(51) | 104.9(3)  |
| C(41)–P(1)–C(61) | 102.9(3)  | C(51)–P(1)–C(61) | 105.7(3)  |

gesammelte Reflexe, davon 3518 mit  $I > 1.5 \sigma(I)$ , empirische Absorptionskorrektur, LS-Parameter: 211,  $R = 4.26\%$ ,  $R_w = 4.58\%$ , Restelektronendichte: 0.72 e

TABELLE 3. Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter (Å<sup>3</sup>) für **4a**;  $U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$ , wobei  $U_i$  die Eigenwerte der  $U_{ij}$ -Matrix sind

| Atom | x            | y            | z            | $U_{eq}$   |
|------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Mn1  | -0.07513(4)  | -0.25559(4)  | 0.06199(4)   | 0.0299(1)  |
| C1   | -0.19156(31) | -0.41439(27) | 0.06863(27)  | 0.0384(10) |
| O1   | -0.26360(27) | -0.51892(21) | 0.07248(24)  | 0.0580(10) |
| C2   | -0.10971(30) | -0.32534(27) | -0.11391(27) | 0.0386(10) |
| O2   | -0.12981(26) | -0.37292(24) | -0.22808(20) | 0.0576(9)  |
| C3   | 0.05858(29)  | -0.07875(25) | 0.23319(31)  | 0.0769(16) |
| C4   | 0.06635(29)  | -0.20003(25) | 0.26728(31)  | 0.0702(17) |
| C5   | 0.13281(29)  | -0.27126(25) | 0.17739(31)  | 0.0799(18) |
| C6   | 0.16612(29)  | -0.19400(25) | 0.08773(31)  | 0.0936(23) |
| C7   | 0.12024(29)  | -0.07502(25) | 0.12221(31)  | 0.0973(22) |
| C8   | -0.24647(27) | -0.19077(23) | 0.03618(23)  | 0.0293(8)  |
| O3   | -0.35807(20) | -0.24303(18) | -0.08092(17) | 0.0372(7)  |
| C9   | -0.48448(32) | -0.18874(30) | -0.10336(29) | 0.0461(11) |
| N1   | -0.26288(22) | -0.08067(20) | 0.12179(19)  | 0.0297(7)  |
| C10  | -0.28962(26) | -0.06718(24) | 0.23722(23)  | 0.0286(8)  |
| C12  | -0.44348(19) | -0.30821(17) | 0.20821(14)  | 0.0394(10) |
| C13  | -0.47770(19) | -0.42120(17) | 0.25697(14)  | 0.0519(13) |
| C14  | -0.40310(19) | -0.41081(17) | 0.38851(14)  | 0.0587(16) |
| C15  | -0.29428(19) | -0.28743(17) | 0.47130(14)  | 0.0609(16) |
| C16  | -0.26006(19) | -0.17444(17) | 0.42254(14)  | 0.0470(12) |
| C11  | -0.33466(19) | -0.18483(17) | 0.29099(14)  | 0.0319(9)  |
| C17  | -0.27172(18) | 0.07306(14)  | 0.32060(17)  | 0.0300(8)  |
| C18  | -0.36128(18) | 0.09151(14)  | 0.40866(17)  | 0.0392(10) |
| C19  | -0.34370(18) | 0.22343(14)  | 0.48734(17)  | 0.0454(12) |
| C20  | -0.23656(18) | 0.33692(14)  | 0.47799(17)  | 0.0461(11) |
| C21  | -0.14700(18) | 0.31848(14)  | 0.38995(17)  | 0.0454(11) |
| C22  | -0.16458(18) | 0.18655(14)  | 0.31125(17)  | 0.0375(10) |

TABELLE 4. Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter (Å<sup>3</sup>) für **14a**-BF<sub>4</sub>;  $U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$ , wobei  $U_i$  die Eigenwerte der  $U_{ij}$ -Matrix sind

| Atom    | x           | y          | z          | $U_{eq}$  |
|---------|-------------|------------|------------|-----------|
| Mn(1)   | 0.2226(1)   | 0.2536(1)  | 0.2071(1)  | 0.028(1)  |
| C(11)   | 0.0590(8)   | 0.1037(6)  | 0.2154(6)  | 0.048(4)  |
| C(12)   | 0.1939(9)   | 0.1184(6)  | 0.2685(5)  | 0.054(4)  |
| C(13)   | 0.2761(8)   | 0.1066(6)  | 0.2124(6)  | 0.049(4)  |
| C(14)   | 0.1911(8)   | 0.0830(6)  | 0.1232(5)  | 0.046(3)  |
| C(15)   | 0.0590(8)   | 0.0840(5)  | 0.1264(5)  | 0.044(3)  |
| C(1)    | 0.3882(8)   | 0.3317(6)  | 0.1934(5)  | 0.038(3)  |
| O(1)    | 0.4956(5)   | 0.3791(5)  | 0.1851(4)  | 0.059(3)  |
| C(2)    | 0.2524(7)   | 0.3634(6)  | 0.3097(4)  | 0.038(3)  |
| N(1)    | 0.2717(7)   | 0.4314(5)  | 0.3799(4)  | 0.049(3)  |
| C(3)    | 0.2979(8)   | 0.5151(6)  | 0.4543(5)  | 0.043(3)  |
| C(21)   | 0.2129(8)   | 0.4859(6)  | 0.5133(4)  | 0.042(3)  |
| C(22)   | 0.0863(9)   | 0.3841(7)  | 0.4804(6)  | 0.058(4)  |
| C(23)   | 0.0098(10)  | 0.3541(9)  | 0.5357(7)  | 0.071(5)  |
| C(24)   | 0.0546(12)  | 0.4232(10) | 0.6241(7)  | 0.082(6)  |
| C(25)   | 0.1799(10)  | 0.5245(9)  | 0.6591(6)  | 0.071(5)  |
| C(26)   | 0.2608(9)   | 0.5560(7)  | 0.6055(5)  | 0.057(4)  |
| C(31)   | 0.4095(8)   | 0.06291(6) | 0.4712(5)  | 0.043(3)  |
| C(32)   | 0.3998(9)   | 0.7350(7)  | 0.5137(5)  | 0.052(4)  |
| C(33)   | 0.4997(9)   | 0.8432(7)  | 0.5231(6)  | 0.062(4)  |
| C(34)   | 0.6149(10)  | 0.8451(10) | 0.4904(6)  | 0.078(5)  |
| C(35)   | 0.6284(9)   | 0.7407(9)  | 0.4497(6)  | 0.068(5)  |
| C(36)   | 0.5248(9)   | 0.6339(8)  | 0.4393(5)  | 0.056(4)  |
| P(1)    | 0.1180(2)   | 0.3382(1)  | 0.1153(1)  | 0.027(1)  |
| C(41)   | 0.1572(6)   | 0.4928(5)  | 0.1694(4)  | 0.028(2)  |
| C(42)   | 0.2927(7)   | 0.5700(5)  | 0.2215(4)  | 0.033(3)  |
| C(43)   | 0.3267(8)   | 0.6905(6)  | 0.2604(4)  | 0.040(3)  |
| C(44)   | 0.2200(8)   | 0.7335(6)  | 0.2505(5)  | 0.039(3)  |
| C(45)   | 0.0822(8)   | 0.6551(6)  | 0.1980(5)  | 0.042(3)  |
| C(46)   | 0.0495(7)   | 0.5367(6)  | 0.1580(4)  | 0.035(3)  |
| C(47)   | 0.2538(10)  | 0.8605(7)  | 0.2937(6)  | 0.071(5)  |
| C(51)   | 0.1738(6)   | 0.3347(5)  | 0.0158(4)  | 0.028(2)  |
| C(52)   | 0.2511(7)   | 0.4359(6)  | 0.0011(5)  | 0.039(3)  |
| C(53)   | 0.3016(8)   | 0.4300(7)  | -0.0734(5) | 0.050(3)  |
| C(54)   | 0.2727(7)   | 0.3198(6)  | -0.1340(5) | 0.040(3)  |
| C(55)   | 0.1930(7)   | 0.2192(6)  | -0.1206(4) | 0.037(3)  |
| C(56)   | 0.1445(7)   | 0.2278(6)  | -0.0462(4) | 0.037(3)  |
| C(57)   | 0.3276(10)  | 0.3118(8)  | -0.2133(6) | 0.071(5)  |
| C(61)   | -0.0743(6)  | 0.2728(5)  | 0.0732(4)  | 0.029(3)  |
| C(62)   | -0.1531(7)  | 0.2496(6)  | -0.0137(5) | 0.042(3)  |
| C(63)   | -0.2989(7)  | 0.2051(7)  | -0.0419(5) | 0.050(3)  |
| C(64)   | -0.3715(7)  | 0.1839(6)  | 0.0188(5)  | 0.044(3)  |
| C(65)   | -0.2944(7)  | 0.2078(6)  | 0.1068(5)  | 0.046(3)  |
| C(66)   | -0.1464(7)  | 0.2514(6)  | 0.1353(5)  | 0.039(3)  |
| C(67)   | -0.5329(8)  | 0.1364(8)  | -0.0113(6) | 0.069(4)  |
| B(1)    | 0.2954(5)   | 0.9188(5)  | 0.6944(3)  | 0.123(12) |
| F(1)    | 0.1680(7)   | 0.8145(8)  | 0.6701(6)  | 0.310(15) |
| F(2)    | 0.4165(7)   | 0.8966(8)  | 0.7361(4)  | 0.171(7)  |
| F(3)    | 0.3102(7)   | 0.9483(7)  | 0.6142(4)  | 0.161(7)  |
| F(4)    | 0.2868(12)  | 1.0160(9)  | 0.7572(5)  | 0.243(10) |
| Cl(1)   | 0.0024(13)  | 0.9156(9)  | 0.3949(6)  | 0.162(4)  |
| Cl(100) | -0.0192(22) | 1.0362(13) | 0.4602(6)  | 0.091(7)  |
| Cl(2)   | 0.0127(10)  | 1.0575(8)  | 0.5762(6)  | 0.126(3)  |

Å<sup>-3</sup>. Anmerkung: Die Struktur wurde zunächst in  $P1$  gelöst. Nachdem alle Atomlagen gefunden worden waren, wurde nach  $P\bar{1}$  umtransformiert. Die Phenyl-

ringe und der Cyclopentadienylring wurden als Hexagone bzw. als Pentagon fixiert.

**14a-BF<sub>4</sub>**: C<sub>41</sub>H<sub>35</sub>BF<sub>4</sub>MnNOP · 0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Molmasse: 772.9, Kristallgröße: 0.3 · 0.3 · 0.3 mm<sup>3</sup>, triklin, Raumgruppe: P1, *a* = 10.565(4), *b* = 12.666(6), *c* = 16.081(8) Å; α = 102.98(4), β = 103.03(4), γ = 108.79(4)°, *V* = 1878.9(16) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *d*<sub>ber</sub> = 1.366 g cm<sup>-3</sup>, Absorptionskoeffizient: 0.502 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 796; Temp. -30°C, Wyckoff-Scan; Scanbreite: 4.0 bis 54.0°, Scangeschwindigkeit: 2.0 bis 29.3° min<sup>-1</sup>, 8528 gesammelte, 8086 symmetrie-unabhängige und 5428 Reflexe mit *I* > 3.0σ(*I*), LS-Parameter: 463, *R* = 9.31%; *R*<sub>w</sub> = 10.7%, Restelektronendichte: 1.58 e Å<sup>-3</sup>.

### Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Baden-Württemberg (Schwerpunktprogramm "Metallzentrierte Substrattransformationen") für die Förderung der Untersuchungen.

### Literatur und Bemerkungen

- (a) H.S. Nalwa, *Appl. Organomet. Chem.*, 5 (1991) 349. (b) M.H. Chisholm, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 690; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 673.
- N. Pirio, D. Touchard, P.H. Dixneuf, M. Fettouhi und L. Ouahab, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 664; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 651.
- (a) H. Fischer, F. Seitz, J. Riede und J. Vogel, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 131; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 121; (b) F. Seitz, H. Fischer, J. Riede und J. Vogel, *Organometallics*, 5 (1986) 2187.
- (a) H. Fischer, F. Seitz und J. Riede, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 537; (b) H. Fischer, F. Seitz und J. Riede, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 2080.
- F. Seitz, H. Fischer, J. Riede, T. Schöttle und W. Kaim, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 753; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 744.
- F. Seitz, H. Fischer und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 87.
- H.D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 4527.
- E.-U. Würthwein, R. Kupfer, S. Meier, M. Krestel und R. Allmann, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 591.
- R. Kupfer, E.-U. Würthwein, M. Nagel und R. Allmann, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 643.
- M. Al-Talib, I. Jibril, E.-U. Würthwein, J.C. Jochims und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3365.
- H. Fischer und C. Troll, unveröffentlichte Untersuchungen.
- Übersicht: (a) M.I. Bruce und A.G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 59; (b) M.I. Bruce, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 197.
- M. Kessler, H. Ring, R. Trambarulo und W. Gordy, *Phys. Rev.*, 79 (1950) 54.
- W. Gordy, *Rev. Mod. Phys.*, 20 (1948) 668.
- G. Christian, H. Stolzenberg und W.P. Fehlhammer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 184.
- M. Al-Talib, I. Jibril, J.C. Jochims und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3211.
- P. Friedrich, G. Besl, E.O. Fischer und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) C68.
- H. Berke, G. Huttner und J. von Seyerl, *Z. Naturforsch.*, 36b (1981) 1277.
- F. Seitz und H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) C31.
- F. Seitz und M. Wrighton, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 64.
- (a) P.L. Pickard und T.L. Tolbert, *Org. Synth., Coll. Vol.*, 5 (1973) 520; (b) P.L. Pickard und D.J. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5017.
- A. Schönberg und K. Junghans, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1015.
- P.L. Pickard und D.J. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 876.
- U. Wannagat und K. Niederprüm, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1547.
- V.D. Bianco und S. Doronzo, *Inorg. Synth.*, 16 (1976) 161.
- G. Becker, O. Mundt, M. Rössler und E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 443 (1978) 42.
- Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57790, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.